

**Infrarotspektroskopische ATR-Untersuchungen
von Volumen- und Oberflächen-Phononpolaritonen
an einachsigen Kristallen**

Hans Joachim Falge

1974

Infrarotspektroskopische ATR-Untersuchungen
von Volumen- und Oberflächen-Phononpolaritonen
an einachsigen Kristallen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik der
Ludwig Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hans, Joachim Falge
aus Pelsdorf/Hohenelbe

1974



1. Berichterstatter : Prof. Dr. J. Brandmüller
2. Berichterstatter : Univ.-Doz. Dr. A.Otto

Tag der mündlichen Prüfung: 21.6.1974

Meinen Eltern
und
meiner Frau
gewidmet

Inhaltsverzeichnis	Seite
Einleitung	1
I. Theoretische Grundlagen	4
1. Theorie der (Volumen-)Phononpolaritonen	4
1.1. Schwingungen der linearen AB-Kette	4
1.2. Langwellige optische Phononen	6
1.3. Die TO-LO-Aufspaltung	7
1.4. Die Dispersion der Phononpolaritonen	7
1.4.1. Zweiatomige kubische Kristalle	7
1.4.2. Mehratomige kubische Kristalle	14
1.4.3. Mehratomige einachsige Kristalle	15
1.5. Infrarotreflexion und Phononpolaritonen	19
1.6. Die Dämpfung von Phononpolaritonen	26
2. Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen an halbunendlichen Kristallen	30
2.1. Die Dispersion bei speziellen Lagen der optischen Achsen in zweiachsigen Kristallen	32
2.2. Diskussion der Dispersionsrelation für ein- achsige Kristalle	36
2:2.1. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen	36
2:2.2. Außerordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen	40
2.3. Oberflächen-Phononpolaritonen an zweiachsigen Kristallen	46
2.4. Verallgemeinerte TH-Oberflächen-Phononpolaritonen an einachsigen Kristallen	49
2.5. Bezeichnungsweise der Oberflächen-Phononpolari- tonen	52
2.6. Die Untersuchung von Oberflächen-Phononpolari- tonen durch ATR	53
2.7. TH-Reflexion und Oberflächen-Phononpolaritonen	55
2.8. Die Dämpfung von Oberflächen-Phononpolaritonen	57

	Seite
II. Experimentelles	58
1. Apparatives	58
1.1. Infrarotspektralphotometer	58
1.2. Der ATR-Zusatz	59
2. Die Durchführung der Messungen	60
2.1. Oberflächen-Phononpolaritonen	60
2.2. Phononpolaritonen	61
3. Meßgenauigkeit, Meßbereich und Auswertung der Spektren	61
III. Ergebnisse	66
1. α -Quarz	66
1.1. Phononpolaritonen an α -Quarz	67
1.1.1. Außerordentliche Phononpolaritonen	67
1.1.2. Ordentliche Phononpolaritonen	73
1.2. Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz	77
1.2.1. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen	79
1.2.2. Reguläre außerordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen	84
1.2.3. Verallgemeinerte außerordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen	101
2. Zur Zuordnung der Phononen von Lithium-niobat LiNbO_3	111
3. Zur Zuordnung der Phononen von Kalium-Kupfer-Cyanid $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$	119
Zusammenfassung	124
Literatur	127

EINLEITUNG

Bereits 1897 entdeckten RUBENS und NICHOLS (1) an α -Quarz die Reflexion von langwelliger Strahlung in isolierten Spektralbereichen des Infraroten. Während die damaligen Versuche eng im Zusammenhang mit der experimentellen Bestätigung der Maxwell'schen Gleichungen standen und die Reststrahlenbanden vorwiegend der Entwicklung einer Filtertechnik im Infraroten dienten (2), konnte eine physikalische Beschreibung des Effekts aus der Sicht der Kristalleigenschaften erst nach 1912 gegeben werden, als LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING (3) die systematische Ordnung in einem Kristall geklärt und BORN und v. KÁRMÁN (4) die Gitterdynamik begründet hatten. In den folgenden Jahrzehnten wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die prinzipiell eine indirekte Bestimmung der optischen Konstanten eines Kristalls aus Reflexionsspektren erlauben (5). Jedoch gelang die Zuordnung der Phononen eines Kristalls mit vielen Atomen in der Elementarzelle auf diesem Wege bisher nur SPITZER und KLEINMAN (6) an α -Quarz. Selbst für diesen intensiv untersuchten Kristall findet man in der Literatur bezüglich der Frequenzen noch Diskrepanzen, die auf experimentelle Ursachen zurückzuführen sind. Die direkte Messung der longitudinalen (7) und transversalen (8) Phononen in der Infrarotspektroskopie erfordert Scheiben, deren Dicke im μ -Bereich liegt und scheitert in der Regel an der Präparation, wobei die Orientierung bei anisotropen Substanzen eine zusätzliche Schwierigkeit darstellt.

Aus den genannten Gründen avancierte in den letzten Jahren mit der Einführung von Lasern als Lichtquelle die Ramanspektroskopie bei der Untersuchung von Phononen zur Standardmethode (siehe z.B. CLAUS (9,10), BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER (11)). Als Anwendungsbeispiel sei LiNbO_3 genannt, der Kristall, an dem erstmals der Polaritonenlaser realisiert wurde (12), und dessen Phononenspektrum durch CLAUS, BORSTEL, WIESENDANGER und STEFFAN (13) fast vollständig zugeordnet werden konnte. Die Messung von (Volumen-) Phononpolaritonen (Mischzustände aus Photonen und Phononen), deren Theorie 1951 von HUANG (14) entwickelt wurde, war bisher ausschließlich durch Ramanstreuung durchführbar, wenn man von der emissionspektroskopischen Aufnahme des Pho-

tonenzweiges eines Kristallfilms durch HISANO, OKAMOTO und MATUMURA (15) absieht.

Diese experimentelle Situation ist vor allem deshalb unbefriedigend, da zum einen zahlreiche polare Phononen nicht Raman-aktiv sind, zum anderen manche polare Phononen nur geringe Streuintensität aufweisen, sodaß die Dispersion der zugehörigen Phononpolaritonen bisher nicht gemessen werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit (siehe auch FALGE, OTTO und SOHLER (16)) wird gezeigt, wie durch die Methode der verbotenen Totalreflexion (ATR)^{*}(17) infrarotspektroskopisch auch die Frequenz dieser Phononen und die Dispersion ihrer Phononpolaritonen bestimmt werden können. Die ATR-Methode vermittelt zusätzlich Aussagen über das Spektrum von Phononen, wenn man zur Anpassung der Phasengeschwindigkeit der Strahlung zwischen ATR-Prisma und Probe einen Luftspalt beläßt und so die Dispersion der Oberflächen-Phononpolaritonen untersucht.

Obwohl das theoretische Interesse an der Ausbreitung elektromagnetischer Oberflächenwellen bis zur Jahrhundertwende zurückreicht (COHN (18), ULLER (19), ZENNECK (20), SOMMERFELD (21), FANO (22)), gelang ihre optische Messung erst 1968, als OTTO (23) am Beispiel von Oberflächen-Plasmonpolaritonen nachwies, daß sich Oberflächenwellen durch ATR untersuchen lassen. Nach dem Hinweis von OTTO (24) und RUPPIN (25) berichteten 1972 MARSCHALL und FISCHER (26) erstmals über die Anregung von Oberflächen-Phononpolaritonen am zweiatomigen GaP. Seither erschien eine Reihe von experimentellen Arbeiten über Oberflächen-Phononpolaritonen an kubischen und einachsigen (27,28,29,30,31,32,33) Kristallen.

Da Oberflächen-Phononpolaritonen innerhalb der Frequenzlücken von Phononpolaritonen auftreten, ergänzen sie auf diese Weise den spektralen Bereich. Es ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, am Beispiel von α -Quarz zu zeigen, daß das Spektrum der Oberflächen-Phononpolaritonen auch von einem komplizierten Kristall erhalten werden kann. Die Messungen an α -Quarz bestätigten ferner die Existenz theoretisch geforderter virtuell angeregter Oberflächen-Phononpolaritonen (siehe auch FALGE und OTTO (31)). Diese Zustände treten nur an anisotropen Kristallen

^{*} attenuated total reflection

auf und existieren im Gegensatz zu den reell angeregten nur für endliche Wellenvektoren. Als Polaritonen stellen sie daher einen Sonderfall dar. Eine Elementaranregung (ein Oberflächenphonon), mit der ein Photon koppeln könnte, ist nicht vorhanden; der Mischzustand wird vielmehr durch das einfallende Photon erzwungen.

Darüber hinaus lassen sich an α -Quarz alle theoretisch geforderten Besonderheiten von Oberflächen-Phononpolaritonen an einachsigen Kristallen überprüfen. Das Spektrum reell und virtuell angeregter Oberflächen-Phononpolaritonen, Stoppbänder oder das Auftreten mehrerer Dispersionskurven innerhalb eines Reststrahlenbandes erweisen sich bei der Zuordnung von Phononen als überaus aussagekräftig und stellen als Ergänzung anderer Methoden ein neues Hilfsmittel dar. Insbesondere läßt sich über den Stoppunkt eines virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritons die Frequenz eines longitudinalen Phonons direkt messen. Der Vergleich der gemessenen Spektren mit theoretischen, die nach einer von SOHLER (34) angegebenen Formel simuliert wurden, gibt zusätzlich Aufschluß über die Dämpfung und ermöglicht eine eindeutige Identifizierung von Absorptionsbanden.

Im folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Phononpolaritonen zusammengefaßt, und es wird dargestellt, in welchem Zusammenhang die Oberflächen-Phononpolaritonen mit ihnen stehen. An die Beschreibung der Meßanordnung schließen sich die experimentellen Ergebnisse an. Die Messungen erfolgten ausschließlich durch die ATR-Methode an ebenen Flächen von Kristallen, deren Dimension ein Vielfaches der zugehörigen Wellenlängen beträgt. Oberflächen-Phononpolaritonen an Kristalliten, die physikalisch anderer Natur als die hier diskutierten sind, wurden von GENZEL und MARTIN (35) und von PASTERNAK (36) in Infrarotabsorption bzw. von SCOTT und DAMEN (37) durch Ramanstreuung beobachtet. Über Ramanstreuung an einem GaAs-Film berichteten EVANS, USHIODA und Mc MULLEN (38). Die entsprechenden ATR-Messungen gelangen BRYKSIN, GERBSTEIN und MIRLIN (39) an einer NaCl-Schicht. Diese Methoden erfordern langwierige Präparation der Proben und sind bisher noch nicht zur Interpretation von Phononenspektren herangezogen worden.

I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Theorie der (Volumen-)Phononpolaritonen

1.1. Schwingungen der linearen AB-Kette

Den Ausgangspunkt der Theorie über die Wellenausbreitung in Kristallen bildete die periodische lineare Oszillatorkette aus zwei ungeladenen Atomsorten A und B mit unterschiedlichen Massen m_A und m_B . Bereits an diesem einfachsten Modell eines Kristallgitters konnten BORN und v.KÁRMÁN (4) wesentliche Eigenschaften der Gitterschwingungen ableiten.

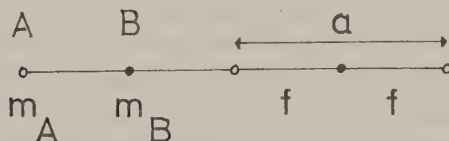


Abb. 1 Lineare AB-Kette.

Die Federkräfte seien zwischen allen Atomen gleich. Wenn lediglich die Wechselwirkung zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Atomen berücksichtigt wird, hängt die Kraft, welche auf ein Atom wirkt, vom Unterschied seiner Abstände zu den benachbarten Atomen ab. Aus der Newtonschen Bewegungsgleichung folgt dann für transversale (40) oder longitudinale (41) Schwingungen mit harmonischen Lösungssätzen für die Atome A und B als Relation zwischen dem Wellenvektor und der Frequenz :

$$\omega^2 = \frac{f}{m_A m_B} \left(m_A + m_B \pm \sqrt{m_A^2 + m_B^2 + 2m_A m_B \cos ka} \right) \quad (1)$$

mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Die in ka periodische Funktion (1) ist nicht eindeutig und führt zu zwei Dispersionszweigen.

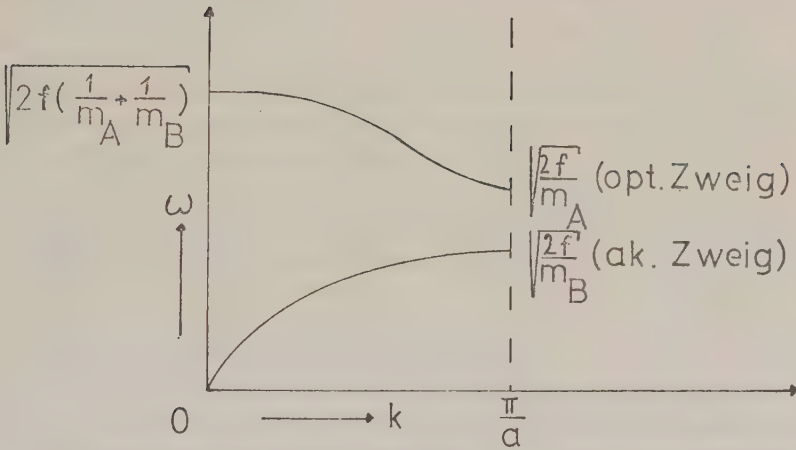


Abb. 2 Zur ersten Brillouinzone der linearen AB-Kette mit $m_A < m_B$.

Die Abb.2 zeigt die positive Hälfte der ersten Brillouinzone (1.BZ) der linearen Oszillatorkette. Bei verschiedenen Massen der Atome A und B existiert für $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$ eine Frequenzlücke.

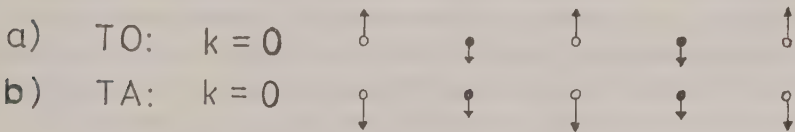


Abb. 3 Schwingungsbilder des transversalen optischen und akustischen Zweiges der linearen AB-Kette für $k=0$ mit $m_A < m_B$.

In der Mitte der 1.BZ ($k \rightarrow 0$) ist der obere Zweig unabhängig von k und weist keine Dispersion auf. Die zugehörige transversale Schwingung ist in Abb.3a) dargestellt. Wie aus dem Verhältnis der Amplituden berechnet werden kann, schwingen die Atome A und B mit entgegengesetzter Phase. Bei einem realen Kristall ruft dann

Die Schwingung nicht-homologer Atome in vielen Fällen ein elektrisches Dipolmoment hervor und kann elektromagnetische Strahlung absorbieren oder emittieren. Aus diesem Grund bezeichnet man Schwingungen, die dem oberen Zweig entsprechen, als optisch, auch wenn sie nur Raman-aktiv oder infrarot- und Raman-inaktiv sind (Zu den Auswahlregeln sei auf (42) verwiesen.). Wenn alle Atome gleichphasig - für $k > 0$ nahezu gleichphasig - schwingen (Abb.3b), liegen akustische Wellen vor, die im wesentlichen für die thermischen und elastischen Eigenschaften eines Kristalls verantwortlich sind und durch Brillouinstreuung gemessen werden können.

1.2. Langwellige optische Phononen

Kristalle weisen eine Gitterkonstante von ungefähr $2\text{\AA}$ auf. Demnach erstreckt sich die 1.BZ bis $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Der maximale Wellenvektor der Strahlung bei Absorptions- und Reflexionsmessungen im Infraroten beträgt dagegen $k \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ bis $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Ein durch ihn anregbares makroskopisches Dipolmoment kann nur durch Gitterschwingungen (Phononen) hervorgerufen werden, deren Wellenvektor im Zentrum der 1.BZ liegt, da sich für kurzwellige Phononen die Dipolmomente benachbarter Elementarzellen aufheben. Eine Kopplung zwischen eingestrahltm Licht und Dipolwellen im Kristall ist deshalb nur im Bereich $0 \text{ cm}^{-1} < k < 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Dieses Intervall stellt innerhalb der 1.BZ im Rahmen der elastischen Theorie die Näherung der langwelligen optischen Phononen mit $k \rightarrow 0$ bzw. $\lambda \rightarrow \infty$ dar. Wie bereits am Beispiel der linearen AB-Kette zu sehen ist, zeigen die optischen Phononen in der elastischen Theorie in diesem Grenzfall keine Dispersion. Jedoch wirken sich gerade hier die durch die Dipolwellen hervorgerufenen makroskopischen elektrischen Felder auf die Bewegung von Ionen aus. Nachdem in der elastischen Theorie die elektrischen Eigenschaften der Atome vernachlässigt werden, erfordert deshalb der Bereich der langwelligen optischen Phononen eine gesonderte theoretische Betrachtung. Es ist zu beachten, daß die Näherung $k \rightarrow 0$ der elastischen Wellen die Näherung $k \rightarrow \infty$ im Konzept der langwelligen optischen Phononen einschließt. Die Grenze liegt bei etwa 10^5 cm^{-1} .

1.3. Die TO-LO-Aufspaltung

In einem Kristall mit n Atomen in der Elementarzelle treten in der Gitterdynamik 3 akustische und $3n - 3$ optische Dispersionszweige auf. Die Frequenzen der paarweise zugeordneten longitudinalen optischen (LO) und transversalen optischen (TO) Phononen sind bei alleiniger Berücksichtigung von Valenzbindungen für $k \rightarrow 0$ entartet. (SMITH (43): Diamant). KELLERMANN (44) legte für Untersuchungen an NaCl die Modellvorstellung von Punktladungen mit Coulomb-Wechselwirkung zugrunde. Es zeigte sich, daß die Entartung der TO- und LO-Moden aufgehoben wird.

Im Gegensatz zu den TO-Phononen entstehen bei den LO-Phononen in Richtung des Wellenvektors periodische Ladungsverdichtungen wechselnden Vorzeichens, die durch ihre makroskopischen elektrischen Felder neben der elastischen zusätzlich eine elektrische Rückstellkraft verursachen. Die LO-Phononen liegen daher bei höheren Frequenzen. In dieser Rechnung entspricht $k \rightarrow 0$ der Näherung $k \rightarrow \infty$ in der Theorie der langwelligen optischen Phononen. Dieser Grenzfall ist äquivalent zur elektrostatischen Näherung mit unretardierte Coulomb-Kräften (rot $\vec{E} = 0$).

Alle theoretischen Verfeinerungen, welche die elektrischen Eigenschaften der Atome einbeziehen, erfassen ausschließlich polare - mit zeitlich veränderlichen Dipolmomenten verbundene - Phononen. Nur ein Teil dieser infrarotaktiven Phononen ist zugleich Ramanaktiv.

1.4. Die Dispersion der Phononpolaritonen

1.4.1. Zweiatomige kubische Kristalle

Eine Beschreibung der Eigenschaften langwelliger optischer Phononen erfordert, daß die Polarisierbarkeit der Atome und die Retardierung der Coulomb-Kräfte berücksichtigt werden. 1951 wurde diese Rechnung zuerst von HUANG (14) in harmonischer Näherung für zweiatomige, kubische Kristalle durchgeführt. BARKER (45), MERTEN (46) und LOUDON (47) erweiterten die Theorie für mehratomige kubische bzw. mehratomige anisotrope Kristalle. PICK (48)

begründete die HUANG'schen Gleichungen aus der Quantentheorie. Zusammenfassende Darstellungen liegen in (9,10,48,49,50,51,52) vor.

Die HUANG'schen Grundgleichungen lauten:

$$\ddot{\vec{w}} = b_{11}\dot{\vec{w}} + b_{12}\dot{\vec{E}} \quad (2)$$

$$\vec{P} = b_{21}\dot{\vec{w}} + b_{22}\dot{\vec{E}} \quad (3)$$

mit $\vec{w} = \sqrt{\frac{M}{V}} \vec{r}$.

M bedeutet die reduzierte Masse; V das Volumen der Elementarzelle. $\vec{r}$ ist der Vektor der relativen Auslenkung des Kationen- bzw. des Anionen-Teilgitters. Eine Beschränkung auf starre Teilgitter (im Gegensatz zur AB-Kette) hat sich zur Untersuchung der langwelligen optischen Phononen als geeignet erwiesen. Die Koeffizienten b_{mn} enthalten bei einer mikroskopischen Ableitung (53) der Gl.(2) und (3) die effektive Ionenladung (die zu Verrückungsdipolen der Ionen führt) und die Polarisierbarkeit der Ionen (die zu elektronischen Deformationsdipolmomenten führt). Durch einen Energiekreisprozess konnte HUANG (53) nachweisen, daß $b_{12} = b_{21}$ gilt. $\vec{E}$ ist das aus den lokalen Feldern an den Orten der Gitteratome aufsummierte makroskopische Feld. Hierbei wird Wechselwirkung nur zwischen benachbarten Atomen angenommen. Gl.(3) gibt die Polarisierung $\vec{P}$ der Ionen an. Sie setzt sich aus der Verschiebungspolarisation ($\sim \dot{\vec{w}}$) und der elektronischen Polarisierung ($\sim \dot{\vec{E}}$) zusammen. Zur Erläuterung der Gl.(2) sollen die Koeffizienten b_{11} und b_{12} näher betrachtet werden. COCHRAN und COWLEY (54) leiteten die HUANG'schen Gleichungen für beliebig komplizierte Kristalle aus der Energiedichte ab und zeigten ihre allgemeine Gültigkeit für jede Gittergeometrie auf, ohne explizite Ausdrücke für die Tensoren zu verwenden, die an die Stelle der Koeffizienten in Gl.(2) und Gl.(3) treten. Die Berechnung dieser Tensoren läßt sich für komplizierte Kristalle z.Z. noch nicht durchführen (51). Jedoch ist es möglich, die Tensorelemente für Kristallhauptrichtungen bzw. die Skalare b_{mn} aus meßbaren Größen darzustellen.

Mit den Lösungsansätzen $(\vec{r}, \vec{w}, \vec{P}) = (\vec{r}_0, \vec{w}_0, \vec{P}_0)e^{-i\omega t}$ gehen die Gl.(2) und (3) über in

$$-\omega^2 \vec{w} = b_{11} \vec{w} + b_{12} \vec{E}, \quad (4)$$

$$\vec{P} = b_{21} \vec{w} + b_{22} \vec{E}. \quad (5)$$

Eliminiert man aus den Gl.(4) und (5) $\vec{w}$, so ergibt sich die Beziehung

$$\vec{P} = (b_{22} + \frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2})\vec{E}. \quad (6)$$

Aus der Definition der dielektrischen Verschiebung

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon \vec{E}$$

und Gl.(6) erhält man für die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}. \quad (7)$$

Durch den Vergleich von Gl.(7) mit der Dispersionsformel (8) für den Brechungsindex (siehe z.B.(53))

$$n^2 = \epsilon(\omega) = \epsilon^\infty + \frac{(\epsilon^\infty - \epsilon^\omega)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \quad (8)$$

folgt bei Vernachlässigung der Dämpfung für die Koeffizienten

b_{mn} :

$$b_{11} = -\omega_t^2; \quad b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\epsilon^\infty - \epsilon^\omega}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_t \quad (9)$$

$$b_{22} = \frac{\epsilon^\infty - 1}{4\pi};$$

ϵ^0 ist die statische Dielektrizitätskonstante ($\omega \ll \omega_t$), ϵ^∞ die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ($\omega \gg \omega_t$) und ω_t die Frequenz der transversalen langen optischen Gitterschwingungen ($n \rightarrow \infty$).

Gl.(2) erweist sich als Bewegungsgleichung, wobei der erste Term der rechten Seite die elastischen und der zweite Term die elektrischen Rückstellkräfte enthält.

Zur vollständigen Beschreibung der Dispersion der Phononen in der Mitte der 1.BZ sind neben den HUANG'schen Gl.(2) und (3) wegen der Retardierung elektromagnetischer Wellen ($\text{rot } \vec{E} \neq 0$) noch die Maxwell'schen Gleichungen für einen ungeladenen (Ladungsdichte: $\rho = 0$) und unmagnetischen (Permeabilität: $\mu = 1$) Isolator (Stromdichte: $\vec{j} = 0$) zu berücksichtigen.

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (10)$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \quad (11)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \dot{\vec{H}} \quad (12)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} (\dot{\vec{E}} + 4\pi \vec{P}) \quad (13)$$

Das Einsetzen von Gl.(6) in Gl.(13) und Skalarmultiplikation mit $\vec{k}$ ergibt die Beziehung:

$$\epsilon(\vec{k} \cdot \vec{E}) = 0. \quad (14)$$

Für $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ in Gl.(14) erhält man die Dispersionsrelation für transversale optische Phononen ($\vec{k} \perp \vec{E} \parallel \vec{w}$) (53) durch Elimination von $\vec{H}$ aus Gl.(12) und (13):

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon^\infty + \frac{(\epsilon^0 - \epsilon^\infty) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \right) \quad (15)$$

mit $n^2 = \epsilon(\omega)$.

$\epsilon = 0$ in Gl.(14) führt für die longitudinalen optischen Phononen ($\vec{k} \parallel \vec{E} \parallel \vec{w}$) zu dem Ausdruck, der als LST-Relation bekannt ist (LYDDANE, SACHS, TELLER (55)):

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon^0}{\epsilon} \omega_t^2 \quad (16)$$

Während Gl.(15) für die TO-Phononen Betragsdispersion aufweist, zeigt Gl.(16), daß ω_l unabhängig von k ist. Die LO-Phononen erfahren zwar durch die Coulomb-Kräfte eine Frequenzverschiebung, werden aber durch die Retardierung nicht beeinflußt und verlaufen dispersionsfrei. Dieses Ergebnis ist auch unmittelbar aus den Bedingungen $\text{div } \vec{E} = 0$ für transversale und $\text{rot } \vec{E} = 0$ für longitudinale elektromagnetische Wellen zu erwarten. Die Lösungen der Gl.(15) und (16) sind in Abb.4 dargestellt.

Da in Gl.(2) und (3) die Koeffizienten b_{mn} Skalare sind, können wegen der Gleichwertigkeit aller Richtungen im Kristall nur rein transversale und rein longitudinale Wellen existieren. Außerdem sind die Phononen in kubischen Kristallen dreifach entartet. Für die zwei Lösungen der Gl.(15) führt die Retardierung des makroskopischen Feldes $\vec{E}$ und die Polarisierbarkeit der Ionen $\vec{P}$ zu einer charakteristischen Dispersion der TO-Phononen. Bei strenger Gleichphasigkeit ($k \equiv 0$) der LO- und TO-Schwingungen sind die Frequenzen des oberen TO-Zweiges (Kurve 8) und der LO-Geraden (ω_l) entartet. Für $k \rightarrow \infty$ nähert sich der obere TO-Zweig asymptotisch der Dispersionsgeraden des Lichts in einem Medium mit $n = \sqrt{\epsilon^\infty}$ (fixierte Ionen). Der untere TO-Zweig (Kurve 7) nähert sich für $k \rightarrow \infty$ asymptotisch der Frequenz der transversalen Gitterschwingungen ω_t . Für $k \rightarrow 0$ verläuft er wie die Dispersionsgerade von Photonen in einem Medium mit $n = \sqrt{\epsilon^0}$. Innerhalb des Bereichs, der zwischen den Grenzfällen von Photonenausbreitung und Gitterschwingungen liegt, haben die Wellen sowohl mechanische als auch elektromagnetische Energie. Den Anteil der mechanischen Energie veranschaulicht Abb.5. Solche Mischzustände aus Photonen und einer Elementaranregung (z.B. Phonon, Plasmon, Exciton (56)) werden gegenwärtig im allgemeinen als Polaritonen bezeichnet, obwohl dieser Ausdruck von HOPFIELD (57) ursprünglich nur für die ungekoppelten Elementaranregungen geprägt wurde. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Phononpolaritonen Gegenstand der Untersuchung sind, werden sie im folgenden lediglich als Polaritonen bezeichnet.

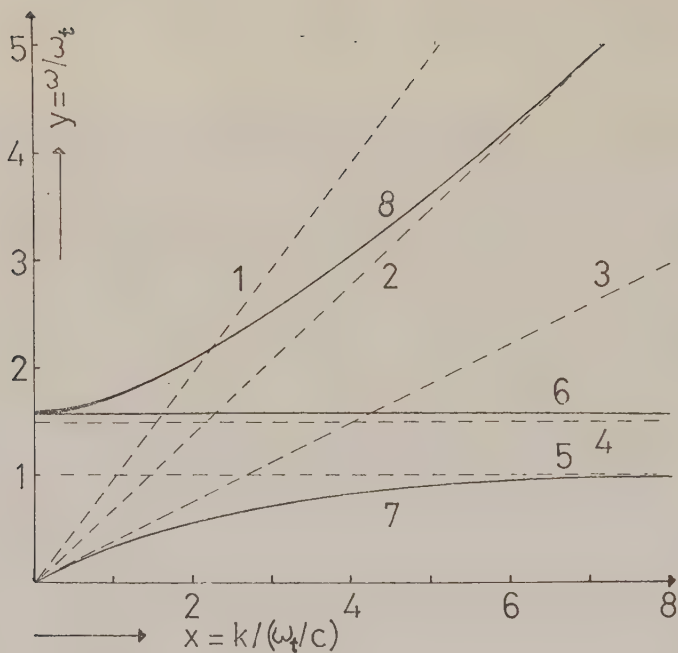


Abb. 4

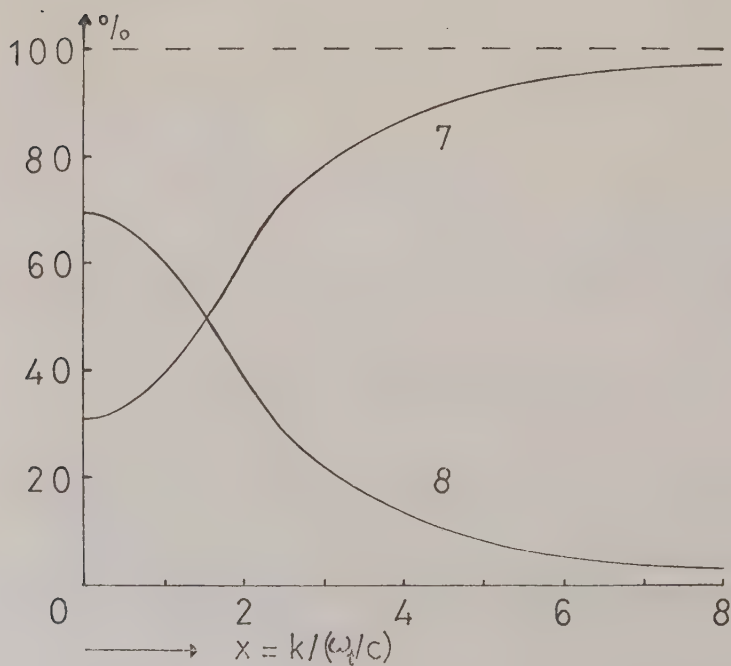


Abb. 5

Abb. 4 Die Dispersion der langwelligen optischen Phononen eines zweiatomigen, kubischen Kristalls nach HUANG(53).

- 1: Die Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;
- 2: Die Dispersionsgerade des Lichts in einem Medium mit $n = \sqrt{\epsilon^\infty}$;
- 3: Die Dispersionsgerade des Lichts in einem Medium mit $n = \sqrt{\epsilon^0}$;
- 4: LO-Phonon für Punktladungen;
- 5: TO-Phonon für Punktladungen ohne Retardierung;
- 6: LO-Phonon nach Gl.(16);
- 7,8: Die Dispersion der TO-Phononen nach Gl.(15);

Abb. 5 Prozentualer Anteil der mechanischen Energie der langwelligen transversalen optischen Moden.

7,8: Phononenzweige in Abb.4;

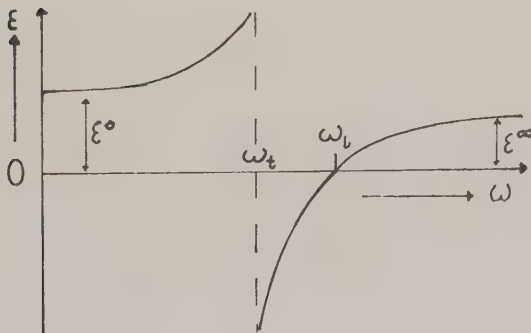


Abb. 6 Schematischer Verlauf der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten.

Der Verlauf von $\epsilon(\omega)$ nach Gl.(8) ist schematisch in Abb.6 festgehalten. Innerhalb des Intervalls ω_t und ω_l nimmt $\epsilon(\omega)$ negative Werte an. In diesem Frequenzbereich, in dem sich nach Abb.4 keine Phononen fortpflanzen können, werden elektromagnetische Wellen total reflektiert. Die auftretenden Reflexionen bezeichnet man als Reststrahlenbanden.

1.4.2. Mehratomige kubische Kristalle

Die Dispersionsgleichungen für kubische Kristalle mit unbegrenzter Anzahl der Atome in der Elementarzelle lauten unter Verwendung der KUROSAWA-Relation (58) für $\varepsilon(\omega)$ nach (45) mit $n^2 = \varepsilon(\omega)$

$$\text{für TO} \quad k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \quad (17)$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon^\infty \prod_{i=1}^m \frac{[\omega_{li}^2 - \omega^2]}{[\omega_{ti}^2 - \omega^2]} \quad (18)$$

$$\text{und für LO} \quad \prod_{i=1}^m \omega_{li}^2 = \frac{\varepsilon^0}{\varepsilon^\infty} \prod_{i=1}^m \omega_{ti}^2 \quad (19)$$

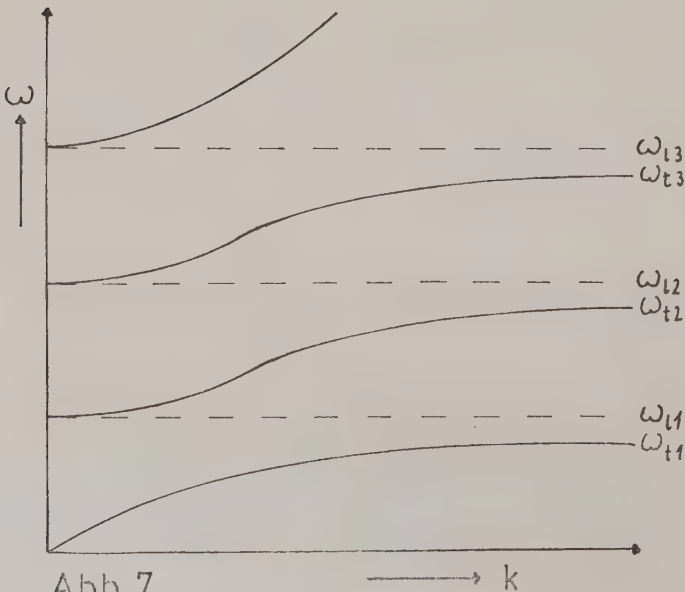


Abb. 7

Abb. 7 Die Dispersion der langwelligen optischen Phononen eines kubischen Kristalls mit drei infrarotaktiven TO-Phononenzweigen, die zweifach entartet sind.

Entsprechend Abb.7 wird die Anzahl der Reststrahlenbanden durch die Nullstellen von $\epsilon(\omega)$ in Gl.(18) bestimmt. Im Vergleich zu zweiatomigen kubischen Kristallen ergeben sich keine zusätzlichen Besonderheiten.

1.4.3. Mehratomige einachsige Kristalle

Bei anisotropen Kristallen sind die Koeffizienten b_{mn} in Gl.(2) und (3) Tensoren, die analog zu Gl.(9) durch die Frequenzen der TO- und LO-Phononen und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten in den Kristallhauptrichtungen vollkommen bestimmt sind. Eine Unterscheidung in longitudinale und transversale Schwingungen ist im Gegensatz zu kubischen Kristallen hier nur für die Auslenkung der Ionen parallel oder senkrecht zu Hauptrichtungen möglich. Bei Zwischenrichtungen weisen die Phononen gemischten Charakter auf.

Monokline und triklone Kristalle werden wegen frequenzabhängiger Achsenrichtungen hier nicht diskutiert. Die Hauptrichtungen des Kristalls werden so gewählt, daß sie sich mit den Achsen eines kartesischen Koordinatensystems decken. Der dielektrische Tensor nimmt in dieser Anordnung Diagonalform an.

Aus den Maxwell'schen Gleichungen (10-13) folgt die Grundgleichung der Kristalloptik:

$$\vec{D} = \frac{c^2}{\omega^2} \{ (\vec{k} \cdot \vec{k}) \vec{E} - (\vec{k} \cdot \vec{E}) \vec{k} \} . \quad (20)$$

Mit $\vec{D} = \underline{\epsilon} \vec{E}$ lautet Gl.(20):

$$\begin{bmatrix} k_y^2 + k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_x & -k_x k_y & -k_x k_z \\ -k_x k_y & k_x^2 + k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_y & k_y k_z \\ -k_x k_z & -k_y k_z & k_x^2 + k_y^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = 0 . \quad (21)$$

Aus der Bedingung des Verschwindens der Determinante erhält man als nichttriviale Lösung eine erweiterte Fresnel-Gleichung (46)

$$\epsilon_x k_x^2 (n^2 - \epsilon_y)(n^2 - \epsilon_z) + \epsilon_y k_y^2 (n^2 - \epsilon_x)(n^2 - \epsilon_z) + \epsilon_z k_z^2 (n^2 - \epsilon_x)(n^2 - \epsilon_y) = 0 \quad (22)$$

mit $n^2 = \frac{c^2}{\omega^2} (\vec{k} \cdot \vec{k})$.

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Kristalloptik sind die ϵ_α in Gl.(22) keine Konstanten, sondern eine Funktion von ω und werden durch eine verallgemeinerte KUROSAWA-Gleichung beschrieben :

$$\epsilon_\alpha(\omega) = \epsilon_\alpha^\infty \frac{\prod_{i=1}^m [(\omega_{\alpha i}^t)^2 - \omega^2]}{\prod_{i=1}^m [(\omega_{\alpha i}^l)^2 - \omega^2]} \quad (23)$$

mit $\alpha = x, y, z$. $\omega_{\alpha i}^t$ steht für die Frequenz der transversalen Phononen.

Aus den Gl.(22) und (23) geht die Spezialisierung auf kubische Kristalle hervor (1.4.1. und 1.4.2.).

Wird die optische Achse bei einachsigen Kristallen parallel zur z-Richtung gewählt, gilt :

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_\perp \quad \text{und} \quad \epsilon_z = \epsilon_\parallel.$$

$\perp$ bzw. $\parallel$ bezieht sich hier auf die optische Achse.

Aus Gl.(22) folgt dann :

$$(n^2 - \epsilon_\perp) \left[\epsilon_\perp (k_x^2 + k_y^2) (n^2 - \epsilon_\parallel) + \epsilon_\parallel k_z^2 (n^2 - \epsilon_\perp) \right] = 0. \quad (24)$$

Gl.(24) weist zwei verschiedene Lösungen auf und führt zu den ordentlichen und außerordentlichen Polaritonen.

Die Bedingung aus der ersten Klammer

$$n^2 = \epsilon_{\perp}(\omega) \text{ mit } n^2 = \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \quad (25)$$

ergibt die Dispersionsrelation der ordentlichen Polaritonen :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp}(\omega) \quad (26)$$

$$\text{mit } \epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}^{\infty} \prod_{i=1}^{m_{\perp}} \frac{[\omega_{\perp i}^2 - \omega^2]}{[\omega_{\perp i}^2 - \omega^2]} \quad (27)$$

$m_{\perp}$ ist die Anzahl der infrarotaktiven Phononen mit Auslenkung der Ionen senkrecht zur optischen Achse.

Bei dieser Lösung ist $\vec{E} \parallel \vec{P} \parallel \vec{w} \perp \vec{k}$, $\vec{z}$ mit beliebigem Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{z}$.

Die zweite Klammer in Gl.(24) liefert die Dispersionsrelation der außerordentlichen Polaritonen :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta} \quad (28)$$

$$\text{mit } \cos^2 \vartheta = \frac{k_z^2}{k^2} \text{ und } \sin^2 \vartheta = \frac{k_z^2 + k_y^2}{k^2}, \text{ wobei } \vartheta \text{ den Winkel}$$

zwischen der optischen Achse und dem Wellenvektor $\vec{k}$ bedeutet.

Neben Gl.(27) für $\epsilon_{\perp}$ gilt in Gl.(28) für $\epsilon_{\parallel}$

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\parallel}^{\infty} \prod_{i=1}^{m_{\parallel}} \frac{[\omega_{\parallel i}^2 - \omega^2]}{[\omega_{\parallel i}^2 - \omega^2]} \quad (29)$$

mit $m_{\parallel}$ als der Anzahl der infrarotaktiven Phononen mit Auslenkung der Ionen parallel zur optischen Achse. Nach Gl.(28) erfolgt für die außerordentlichen Polaritonen die Auslenkung der Ionen in einer Ebene, die die optische Achse enthält. Die Trennung in

longitudinale und transversale außerordentliche Phononen ist nur für $\chi = 0$ oder $\chi = \frac{\pi}{2}$ möglich.

Aus der zweiten Klammer in Gl.(24) entsteht für $\chi = 0$:

$$\epsilon_{\parallel}(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp}) = 0. \quad (30)$$

$\epsilon_{\parallel} = 0$ führt analog zu Gl.(16) und (19) zu den außerordentlichen LO-Phononen mit Auslenkung der Ionen parallel zur optischen Achse und $k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} = 0$ zu den ordentlichen TO-Polaritonen nach Gl.(26). In diesem Fall sind die ordentlichen und außerordentlichen Polaritonen entartet.

Für $\chi = \frac{\pi}{2}$ entsteht aus der zweiten Klammer in Gl.(24):

$$\epsilon_{\perp}(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel}) = 0. \quad (31)$$

Mit $\epsilon_{\perp} = 0$ erhält man die ordentlichen LO-Phononen mit Auslenkung der Ionen senkrecht zur optischen Achse. $k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} = 0$ in Verbindung mit Gl.(29) ergibt die Dispersion der außerordentlichen TO-Polaritonen mit $\vec{E} \parallel \vec{P} \parallel \vec{w} \parallel \vec{z} \perp \vec{k}$:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel}. \quad (32)$$

Die ordentlichen und außerordentlichen Polaritonen lassen sich dadurch definieren, daß die ersteren in der Dispersionsrelation nur $\epsilon_{\perp}$, die letzteren sowohl $\epsilon_{\perp}$ als auch $\epsilon_{\parallel}$ enthalten. Diese Definition läßt sich dann unverändert auf Oberflächenpolaritonen übertragen.

Gl.(28) eröffnet die spektroskopische Möglichkeit, Phononen durch Richtungsdispersion zu untersuchen. In dieser Arbeit werden die Sonderfälle der Gl.(26) und (32) betrachtet, die ausschließlich über Betragsdispersion verfügen. Den Nullstellen in Gl.(27) bzw. (29) entsprechend ergeben sich im (ω, k) -Diagramm - im Gegensatz zu zweiatomigen Kristallen - mehrere Reststrahlenbanden für jede der beiden Richtungen von $\vec{k}$ ($\perp$ und $\parallel$ zur optischen Achse), so daß zwei verschiedene Darstellungen in der Form der Abb. 7 entstehen.

1.5. Infrarotreflexion und Phononpolaritonen

Die Dispersionsgleichungen der ordentlichen und außerordentlichen Polaritonen enthalten als Materialkonstanten ausschließlich die Elemente des Dielektrizitätstensors. Dieser bestimmt gleichzeitig die Struktur der Reflexionsspektren von Kristallen im Infraroten (DRUDE (59), SZIVESSY (60), SCHOPPER (61) FLOURNOY und SCHAFFERS (62), MOSTELLER und WOOTEN (63), KOCH, OTTO und KIEWER (64), SOHLER (34)). Es liegt nahe, diese Reflexion in Abhängigkeit vom Wellenvektor zu untersuchen, da die Reflexionsformeln nach geeigneter Umformung zeigen, daß die Bandenflanken in gleicher Weise von $\xi(\omega)$ abhängen wie der Dispersionsverlauf der Polaritonen.

Für die Zuordnung von Phononen ist die Kenntnis der Polaritonen dispersion ein wichtiges Hilfsmittel. Zwar können Polaritonen durch Ramanstreuung gemessen werden, jedoch ist ein Teil der polaren Phononen nicht Raman-aktiv oder hat ungenügende Streuintensität und kann daher auf diese Weise nicht erfaßt werden.

Die Infrarotspektroskopie erlaubt dagegen die Untersuchung aller Polaritonen, z.B. auch jener an den Kristallen, die ein Inversionszentrum als Symmetrieelement enthalten und deren polare Phononen deshalb prinzipiell nicht Raman-aktiv sind. Ein weiterer Vorteil dieses Experiments liegt darin, daß Frequenzen von Phononen gemessen werden können, ohne dünne Schichten präparieren zu müssen.

Hinreichend große Wellenvektoren, die den gesamten Polaritonenbereich überstreichen, können dadurch erhalten werden, daß anstatt der üblichen Reflexionstechnik die ATR-Methode angewandt wird, bei der die Strahlung aus einem Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_1 auf den Kristall trifft. Hierbei soll wie in 1.4.3. die Forderung erfüllt sein, daß dieser raumfeste Achsen aufweist, also nicht dem monoklinen oder triklinen System zugeordnet ist.

Im folgenden werden optisch einachsige Kristalle betrachtet, deren Achse parallel oder senkrecht zur Oberfläche gerichtet sei. Diese Spezialisierung bietet sich an, um die für die Zuordnung von Phononen interessanten Polaritonen der ordentlichen und außerordentlichen ($\chi = 90^\circ$) transversalen Phononen zu untersuchen.

Bei geeigneter Richtung und Polarisation der einfallenden Strahlung lassen sich die Ergebnisse unverändert auf zweiachsige Kristalle übertragen.

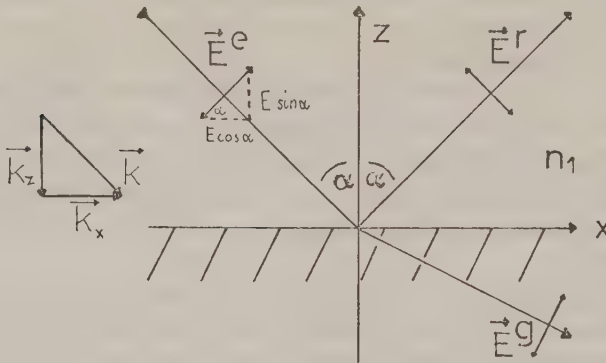


Abb. 8 Einfallender, reflektierter und gebrochener Strahl bei der TH-Reflexion.

In Abb.8 wird der Halbraum in positiver z-Richtung durch ein isotropes Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_1 ausgefüllt. Den Halbraum in negativer z-Richtung nimmt der Kristall ein, der in dieser Anordnung als halbbunendlich (semiinfinite) bezeichnet wird. In der xz-Ebene fällt unter dem Winkel α eine in der Einfallsebene polarisierte Welle ein. Diese Polarisation wird auch p-polarisiert oder transversal magnetisch (TH) genannt. An der Trennfläche bei $z = 0$ wird die Welle zum einen Teil reflektiert, zum anderen Teil als außerordentlicher Strahl in den Kristall gebrochen.

Für die einfallende und die reflektierte Welle gilt der Ansatz :

$$\vec{E}^e = E(\cos \alpha, 0, \sin \alpha) e^{i(k_x x - k_z z - \omega t)} \quad , \quad (33a)$$

$$\vec{E}^r = E^r(-\cos \alpha, 0, \sin \alpha) e^{i(k_x x + k_z z - \omega t)} \quad (33b)$$

$$\text{mit} \quad k_x = \frac{\omega}{c} n_1 \sin \alpha \quad (34a)$$

$$\text{und} \quad k_z = \frac{\omega}{c} n_1 \cos \alpha. \quad (34b)$$

Mit Gl.(10) und der Stetigkeit von k_x bei $z = 0$ erhält man für die gebrochene Welle :

$$\vec{E}^G = E^G (1, 0, \frac{k_x \xi_x}{k_z^G \xi_z}) e^{i(k_x x - k_z^G z - \omega t)} \quad (33c)$$

E kann als Normierungsparameter betrachtet werden. Die magnetischen Vektoren lassen sich mit Gl.(33) aus Gl.(12) berechnen.

Für k_z^G folgt (65) aus Gl.(22) als mögliche reelle Lösung:

$$k_z^G = \frac{1}{\xi_z} \sqrt{(\xi_z \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2)(\xi_x \xi_z)} \quad (34c)$$

Die Stetigkeit der E_x - und der H_y -Komponenten bei $z = 0$

$$E \cos \alpha - E^r \cos \alpha = E^G \quad (E_x)$$

$$\text{bzw.} \quad -n_1 E - n_1 E^r = \frac{c}{\omega} E^G \frac{-\xi_z (k_z^G)^2 - \xi_x k_x^2}{\xi_z k_z^G} \quad (H_y)$$

ergibt nach Zusammenfassung und Umformung für die Reflexion

$$R_{TH}(\alpha, \omega) = \left| \frac{E^r}{E} \right|^2 :$$

$$R_{TH}(\alpha, \omega) = \left| \frac{\xi_x^{\frac{1}{2}} k_{BP} \cos \alpha - n_1 (k_{BP}^2 - k^2)^{1/2}}{\xi_x^{\frac{1}{2}} k_{BP} \cos \alpha + n_1 (k_{BP}^2 - k^2)^{1/2}} \right|^2 \quad (35)$$

$$\text{mit } k_{BP} = \frac{\omega}{c} \xi_z^{1/2} \quad (\text{BP : Bulk Polariton - Volumenpolariton -}) \quad (36)$$

und $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$. Hier und im folgenden wird zur Vereinfachung $\vec{k}_x = \vec{k}$ gesetzt, da $\vec{k}_x$ von $\vec{k}^G$ in der Anordnung nach Abb.8 parallel zu $\vec{k}_{BP}$ verläuft und nach Gl.(35) das Verhalten der Reflexion bestimmt.

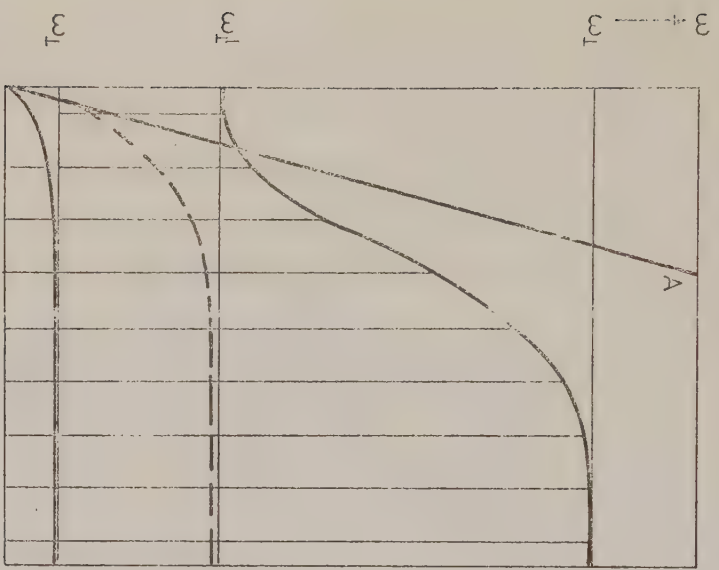


Abb. 9a

— $\rightarrow k$

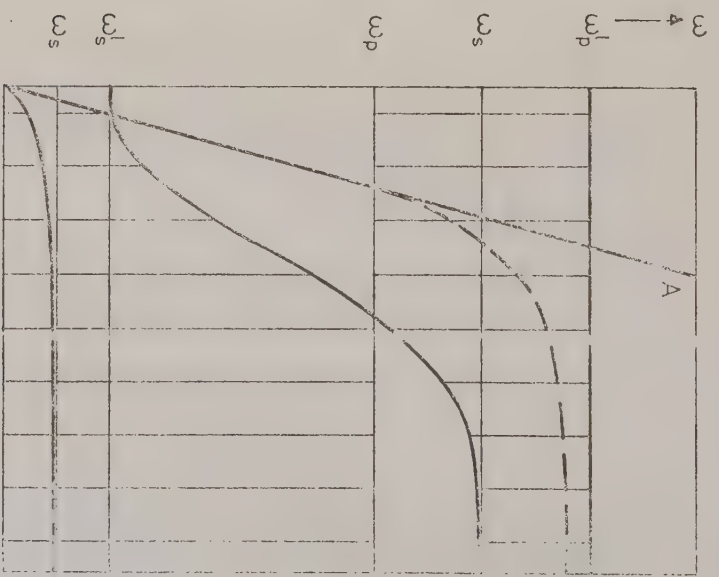


Abb. 9b

— $\rightarrow k$

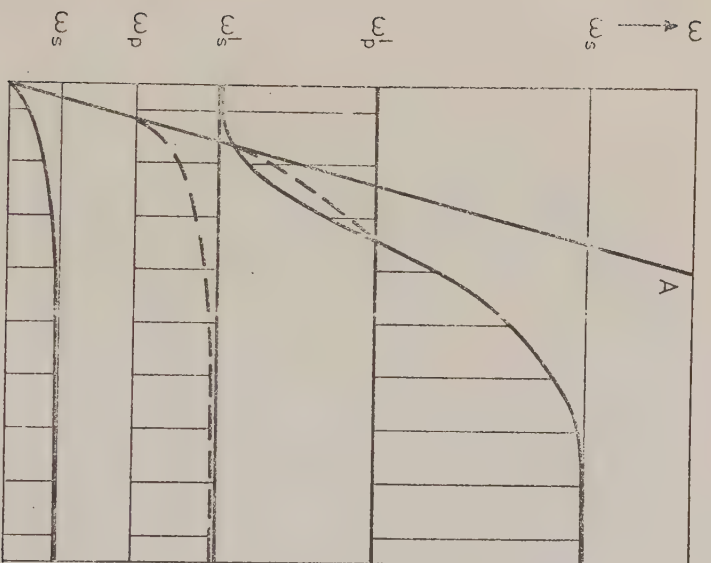


Abb.9c

→ k

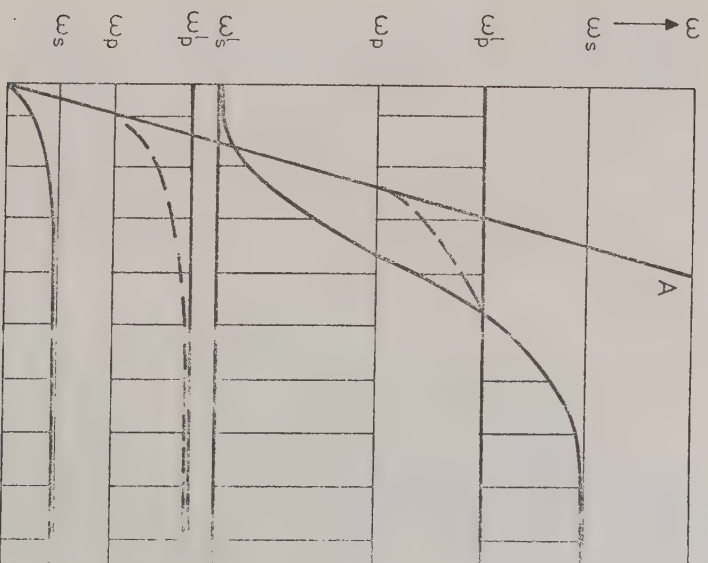


Abb.9d

→ k

Abb. 9 Schematische Darstellung der Bereiche vollständiger Reflexion für TH-polarisierte Strahlung.

A: Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum; horizontale Linien : Frequenzen transversaler und longitudinaler Phononen; $\omega_p^{(l)}$: Phononen mit Auslenkung der Ionen parallel zur Oberfläche; $\omega_s^{(l)}$ und $\omega_{\perp}^{(l)}$: Phononen mit Auslenkung der Ionen senkrecht zur Oberfläche; durchgezogene Kurven : Dispersionskurven von Polaritonen; gestrichelte Kurven : Dispersionskurven von Oberflächenpolaritonen (I.2.); schraffierte Bereiche : vollständige Reflexion.

- a) Anordnung nach Abb.8 mit $\xi_x = \xi_{\perp}$, $\xi_y = \xi_{\parallel}$ und $\xi_z = \xi_{\perp}$;
- b) Anordnung nach Abb.8 mit $\xi_x = \xi_{\perp}$, $\xi_y = \xi_{\perp}$ und $\xi_z = \xi_{\parallel}$;
oder $\xi_x = \xi_{\parallel}$, $\xi_y = \xi_{\perp}$ und $\xi_z = \xi_{\perp}$ für $\omega_s^l < \omega_p < \omega_s$;
- c) Wie Abb.9b für $\omega_s^l < \omega_p^l < \omega_s$;
- d) Wie Abb.9b für $\omega_s^l < \omega_p^l < \omega_s$ und $\omega_p < \omega_p^l < \omega_s^l < \omega_s$;

Gl.(36) beschreibt die Dispersion der Polaritonen mit der Fortpflanzungsrichtung parallel zur Oberfläche und der Auslenkung der Ionen in z-Richtung. Entsprechend Gl.(26) und Gl.(32) enthält Gl.(36) je nach Orientierung des Kristalls die ordentlichen oder die außerordentlichen Polaritonen.

- a) Verläuft die optische Achse parallel zur x-Richtung, so stellt Gl.(36) die Dispersion der ordentlichen Polaritonen nach Gl.(26) dar. Der Dielektrizitätstensor lautet dann in der Anordnung nach Abb.8

$$\underline{\underline{\xi}} = \begin{pmatrix} \xi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \xi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \xi_{\perp} \end{pmatrix}$$

mit $\xi_x = \xi_{\parallel}$ und $\xi_z = \xi_{\perp}$. Die Indices $\parallel$ und $\perp$ sind auf die optische Achse bezogen.

- b) Verläuft die optische Achse parallel zur z-Richtung, so ergibt Gl.(36) die Dispersion der außerordentlichen Polaritonen nach Gl.(32). Hier lautet der Dielektrizitätstensor :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix}$$

c) Gl.(36) beschreibt wie in a) die Dispersion der ordentlichen Polaritonen, wenn die optische Achse parallel zur y-Richtung verläuft. Als Dielektrizitätstensor erhält man in dieser Anordnung :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{bmatrix}$$

$\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ sind im allgemeinen komplexe Zahlen. Bei Vernachlässigung der Dämpfung werden sie in Gl.(26) und Gl.(32) als reell angesehen. Unter dieser Voraussetzung zeigt die Reflexionsformel (35), daß vollständige Reflexion auftritt, sobald einer der beiden Terme imaginär wird. Dieser Fall liegt vor, wenn bei $\epsilon_z > 0$ entweder ϵ_x oder $k_{BP}^2 - k^2$ negativ ist, bzw. wenn bei $\epsilon_z < 0$ ebenfalls $\epsilon_x < 0$ gilt. In den übrigen Fällen resultiert verminderte Reflexion. Gl.(34c) führt für den gebrochenen Strahl dann zu einer reellen Komponente k_z^g des Wellenvektors, die mit den in z-Richtung laufenden Phononen koppelt. Die Bereiche mit vollständiger Reflexion im (ω, k) -Diagramm sind in Abb.9 schraffiert dargestellt. Laut (34c) sind die Grenzkurven identisch mit der Dispersion der Polaritonen, die parallel zur Oberfläche mit dazu senkrechter Auslenkung der Ionen verlaufen. Sie können nach Wahl des Einfallswinkels α in Gl.(34a) durch Variation der Frequenz gemessen werden. Weitere Trennlinien zu den Gebieten vollständiger Reflexion liegen bei den Frequenzen longitudinaler und transversaler Phononen, die mit dem gleichen Experiment erhalten werden können.

Analog zu Gl.(35) folgt für Strahlung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert (s-polarisiert oder transversal elektrisch-TE-polarisiert) ist, als Reflexionsformel :

$$R_{TE}(\alpha, \omega) = \left| \frac{\frac{\omega}{c} n_1 \cos \alpha - [(k_{BP}^{TE})^2 - k^2]^{1/2}}{\frac{\omega}{c} n_1 \cos \alpha + [(k_{BP}^{TE})^2 - k^2]^{1/2}} \right|^2 \quad (37)$$

$$\text{mit } k_{BP}^{TE} = \frac{\omega}{c} (\xi^{TE})^{1/2}.$$

k_{BP}^{TE} bedeutet den Wellenvektor der Polaritonen, die sich in x-Richtung mit Auslenkung der Ionen in y-Richtung fortpflanzen. In der Anordnung nach Abb.8 gilt $\xi^{TE} = \xi_y$.

Ebenso wie Gl.(35) für die Geometrie c) der TH-Reflexion enthält die Gleichung der TE-Reflexion nicht beide unterschiedlichen Elemente des Dielektrizitätstensors $\xi_{||}$ und $\xi_{\perp}$. Die Struktur der Spektren wird deshalb für die Zuordnung von Phononen weniger informativ als in den Geometrien a) und b) der TH-Reflexion, ist aber zur Überprüfung der in a) und b) erzielten Ergebnisse geeignet.

1.6. Die Dämpfung von Phononpolaritonen

In Gl.(2) sind die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt worden. Sie beschreibt daher die Polaritonen als Schwingungen eines ungekoppelten Oszillatorsystems, dessen Energie erhalten bleibt. In Wirklichkeit sind jedoch mechanische Schwingungen gekoppelt, so daß Energieverluste auftreten, die im stationären Zustand durch elektromagnetische Strahlung ausgeglichen werden. Die daraus resultierende Dämpfung der optischen Wellen ist an den Absorptionsstellen ω_t besonders hoch, da dort wegen des großen Anteils der mechanischen Energie (Abb.5) bereits geringe Verluste starke Absorption verursachen. Aus diesem Grund ergänzte HUANG(53) die Bewegungsgleichung (2) der Ionen durch einen ad hoc angesetzten Dämpfungsterm :

$$\ddot{\vec{w}} = b_{11} \dot{\vec{w}} + b_{12} \vec{E} - \gamma \dot{\vec{w}}.$$

Die Dämpfungskonstante γ ist positiv und wird näherungsweise als frequenzunabhängig angenommen.

Durch die Berücksichtigung der Dämpfung wird in Gl.(7) die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$ komplex. Nach LAMPRECHT und MERTEN (66) folgt anstelle von Gl.(8), die zur numerischen Auswertung von Gl.(35) erforderlich ist, für einen einachsigen absorbierenden Kristall :

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}^{\infty} \frac{\prod_{i=1}^{m_{\perp}} (\omega - \omega_{\perp i}^l) [\omega + (\omega_{\perp i}^l)^*]}{\prod_{i=1}^{m_{\perp}} (\omega - \omega_{\perp i})(\omega + \omega_{\perp i}^*)} \quad (38a)$$

und

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\parallel}^{\infty} \frac{\prod_{k=1}^{m_{\parallel}} (\omega - \omega_{\parallel k}^l) [\omega + (\omega_{\parallel k}^l)^*]}{\prod_{k=1}^{m_{\parallel}} (\omega - \omega_{\parallel k})(\omega + \omega_{\parallel k}^*)} \quad (38b)$$

mit $\omega_{uv}^{(l)} = \text{Re}(\omega_{uv}^{(l)}) - i \frac{\gamma_{uv}^{(l)}}{2}$ (38c)

($u = \perp, \parallel$ mit $v = 1, \dots, m_{\perp}$ für $u = \perp$ und $v = 1, \dots, m_{\parallel}$ für $u = \parallel$)

γ_{uv} und γ_{uv}^1 sind die Dämpfungskonstanten der transversalen und longitudinalen polaren Phononen.

Im allgemeinen wird der komplexe Brechungsindex für absorbierende Substanzen definiert als

$$\bar{n} = n(1 - i\kappa) = \sqrt{\epsilon} \ ,$$

Das Vorzeichen richtet sich danach, ob die Phase mit $e^{-i\omega t}$ oder mit $e^{i\omega t}$ gebildet wird. $n\kappa$ kann für Frequenzen, die nicht in der Nähe von Absorptionsstellen liegen, vernachlässigt werden.

In diesen Bereichen, in denen $\bar{n} = n$ gilt, stimmen die Ergebnisse für Dispersionskurven, die mit oder ohne Dämpfung errechnet wurden, überein.

Beim Reflexionsexperiment wirkt sich die Dämpfung in der Weise aus, daß die Reflexion der Reststrahlenbanden nicht mehr den Wert 1 erreicht, und die Kanten der Banden abgerundet werden. Für α -Quarz folgen die Wendepunkte, die in den nach Gl.(35) für $\alpha = \text{const.}$ berechneten Spektren entstehen, den Dispersionskurven, die man nach Gl.(26) bzw. Gl.(32) ohne Berücksichtigung der Dämpfung erhält. Nachdem selbst willkürliche Variation der Dämpfungskonstanten dieses Verhalten nicht beeinflußt und völliger Einklang zu den experimentellen Ergebnissen besteht, ist die Dispersion, wie sie in 1.5. aus Gl.(35) für das Reflexionsexperiment definiert wird, bestätigt, wenn man Gl.(38) in Gl.(35) einsetzt.

In den Raman-spektroskopischen Arbeiten der letzten Jahre wurde die Dämpfung der Polaritonen bei Dispersionsuntersuchungen generell nicht einbezogen (51). Die experimentellen Kurven weisen keine Abweichung von reell berechneten auf. Dennoch gaben die ersten theoretischen Berücksichtigungen der Dämpfung zu Mißverständnissen Anlaß (67,68,69,70).

Schließlich zeigten MERTEN und BORSTEL (71), wie die Dämpfung rein zeitlich (ω komplex, k reell) oder rein räumlich (ω reell, k komplex) in die üblichen Dispersionsrelationen eingeführt werden kann. Für rein zeitlich gedämpfte Polaritonen unterscheiden sich die Dispersionskurven nur sehr geringfügig von jenen, die ohne Dämpfung errechnet werden. Dieser Fall liegt bei der Ramanstreuung an thermisch angeregten Phononen vor. Bei Dispersionskurven mit rein räumlicher Dämpfung treten in der Nähe von ω_t jedoch Umkehrpunkte und rückläufige Zweige auf. Für den Wellenvektor ergibt sich daraus die Einschränkung $k_{\min} < k < k_{\max}$. Berechnet man nach Gl.(35) $R_{TH}(\alpha, \omega)$ für $\omega = \text{const.}$, so folgen die Wendepunkte der Banden den mit reellen ω und komplexen k berechneten Dispersionskurven (137). Dies steht im Einklang mit (93,94,95). In der vorliegenden Arbeit werden die Dispersionskurven für reelle Wellenvektoren untersucht, da sie sich asymptotisch den Phononenfrequenzen nähern.

Einen anderen Zugang zum Problem der Dämpfung beschreiben

BARKER und LOUDON (72). Sie prüfen die Resonanz zwischen einem polarisierbaren Medium und einem elektrischen Testfeld von longitudinale bzw. transversale Charakter mit der Phase $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$. Der Verlauf der Resonanzmaxima wird als Dispersionskurve der Polaritonen definiert. Dies führt bei isotropen Kristallen zu den Maxima von:

$$\text{Im} \left(\frac{1}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \xi} \right) \quad (39)$$

Da ihr Graph mit den Dispersionskurven, die für rein räumliche Dämpfung gelten, identisch ist, läßt sich Gl.(39) auf Reflexionsexperimente, bei denen bei konstantem Einfallswinkel die Frequenz variiert wird, nur über eine räumliche Darstellung von R_{TH} anwenden (137).

Bemerkung :

Im Bereich der langwelligen optischen Phononen ($k \rightarrow 0$) wird $\xi(\omega)$ als unabhängig von k betrachtet. Ferner wird in I.2. der Einfluß der Oberfläche auf $\xi(\omega)$ vernachlässigt, da die Strahlung im ATR-Experiment mehrere μm tief in den Kristall eindringt.

2. Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen an halbunendlichen Kristallen

Während sich die in I.1. behandelten Polaritonen in einem homogenen und unendlich ausgedehnten Dielektrikum ausbreiten, werden im folgenden Oberflächenpolaritonen an halbunendlichen Kristallen betrachtet.

Zum ersten Mal wurden 1965 Polaritonen an dünnen Schichten kubischer Kristalle von KLIWER und FUCHS (72,73,74,75) untersucht. Den Einfluß der räumlichen Begrenzung auf die physikalische Verschiedenheit der Lösungen diskutieren in ausführlicher Weise RUPPIN und ENGLMAN (76,77,78,79) für kubische, kugel- oder zylinderförmige Mikrokristalle und dünne Schichten. Jedoch lassen sich die theoretisch geforderten Bedingungen, wie z.B. gleiche Durchmesser für alle Kristallite experimentell nur annähernd verifizieren. Für Messungen an Oberflächenpolaritonen, die zu Aussagen über Phononen dienen sollen, sind deshalb halbunendliche Kristalle geeigneter.

Die gegenseitige Ergänzung der Polaritonen an unendlichen und endlichen Kristallen besteht darin, daß Oberflächenpolaritonen in den Frequenzlücken der Volumenpolaritonen auftreten, also den Bereich der TO-LO-Aufspaltungen markieren.

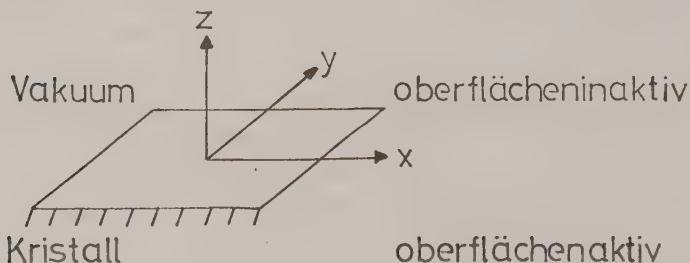


Abb. 10 Anordnung zur Untersuchung von Oberflächenpolaritonen an halbunendlichen Kristallen.

In Abb. 10 wird der untere Halbraum durch einen Kristall eingenommen, der obere Halbraum sei Vakuum. Die Grenzfläche verläuft in der xy-Ebene. In dieser Anordnung können sich Grenzschichtwellen entlang der Trennfläche fortpflanzen. Jene, die den akustischen Schwingungen in I.1.1. entsprechen, sind als Rayleighwellen bekannt (80,81), während die optischen Wellen als Oberflächenpolaritonen bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich von den in I.1. besprochenen Polaritonen dadurch, daß sie sich in zwei verschiedenen Medien ausbreiten; ihr optisches Verhalten hängt also von unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften ab. In der Theorie, aus der die Lösungen der Volumenpolaritonen hervorgehen, müssen deshalb zusätzlich die Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche erfüllt werden. Es zeigt sich, daß Oberflächenpolaritonen nur in solchen Frequenzbereichen existieren können, in denen die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante negativ ist. Aus diesem Grund wird der Kristall oberflächenaktiv, das Vakuum oberflächeninaktiv genannt.

Bei experimentellen Untersuchungen wird gewöhnlich Luft ($\epsilon(\omega) = 1$) als oberflächeninaktives Medium gewählt. Die Verwendung eines isotropen Dielektrikums mit $\epsilon(\omega) > 1$ beläßt allen Gleichungen ihre Gültigkeit.

Auf theoretischem Wege behandelten DUBOVSKII (82), LYUBIMOV und SANNIKOV (83), HARTSTEIN et al. (84,85, 86) und BORSTEL (87,88) Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen für Orientierungen, in denen der Dielektrizitätstensor $\underline{\epsilon}(\omega)$ Diagonalform aufweist. In diesen Fällen, die für die Zuordnung von Phononen besonders von Bedeutung sind, stellen die Oberflächenpolaritonen inhomogene, transversal magnetisch polarisierte (TH-)Wellen dar. Ihre Amplituden fallen exponentiell in beiden Medien senkrecht zur Trennfläche ab. In den übrigen Orientierungen pflanzen sich im Kristall i.a. zwei Wellen fort, deren Abklingkonstanten verschieden sind (83,89). Nur in dem Fall, wo der Wellenvektor der Oberflächenpolaritonen und die optische Achse in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene liegen, erhält man noch TH-Wellen, deren Amplituden exponentiell - von einer Oszillation überlagert - senkrecht zur Oberfläche abfallen (88,89).

2.1. Die Dispersion bei speziellen Lagen der optischen Achsen in zweiachsigen Kristallen

In Abb. 10 sei ein zweiachsiger Kristall mit raumfesten Achsen so orientiert, daß die Hauptachsen des Dielektrizitätstensors $\underline{\underline{\epsilon}}(\omega)$ parallel zu den kartesischen Koordinaten verlaufen. $\underline{\underline{\epsilon}}(\omega)$ lautet dann :

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\omega) = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{bmatrix} .$$

Der Ansatz für Oberflächenpolaritonen, die sich in x-Richtung fortpflanzen und bei denen die Auslenkung der Ionen in der xz-Ebene erfolgt, wird analog zum Ansatz für die entsprechenden Volumenpolaritonen gewählt :

$$\text{Im Kristall : } \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} e^{ik_x x} e^{ik_z z} e^{-i\omega t} \quad (40a)$$

$$\text{Im Vakuum : } \vec{E}_V(\vec{r}, t) = \vec{E}_V e^{ik_{Vz} z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} .$$

Wie in I.1. gezeigt wurde, folgt die Dispersion langer Wellen, die sich im Vakuum oder im Kristall ausbreiten, unmittelbar aus den Maxwell'schen Gleichungen (10-13) bzw. aus der Grundgleichung der Kristalloptik (21), wobei $\vec{k}$ den Wellenvektor mit reellwertigen Komponenten darstellt.

Bei der Berechnung der Dispersion von Oberflächenpolaritonen sind zusätzlich die Randbedingungen an der Unstetigkeitsstelle für $\epsilon(\omega)$ bei $z=0$ zu beachten. Gleichzeitig sollen die Oberflächenpolaritonen an die Trennfläche gebunden sein. Diese Forderung ist nur dann erfüllt, wenn die Amplituden im Unendlichen Null werden. Die Komponenten k_z und k_{Vz} sind deshalb i.a. als komplex zu betrachten mit :

$$\text{Im } k_z < 0 \text{ und } \text{Im } k_{Vz} > 0. \quad (41)$$

Aus Gl.(22) folgt mit $\vec{k} = (k_x, 0, k_z)$ für die Welle im Kristall :

$$\frac{\xi_x k_x^2}{n^2 - \xi_x} + \frac{\xi_z k_z^2}{n^2 - \xi_z} = 0 \quad (42)$$

$$\text{mit } n^2 = \frac{c^2}{\omega^2} (k_x^2 + k_z^2)$$

$$\text{und} \quad E_x = \frac{k_x}{k_z} \frac{n^2 - \xi_z}{n^2 - \xi_x} E_z \quad (43)$$

$$\text{Wegen } k_y = 0 \text{ gilt : } E_y = \frac{k_y}{k_z} \frac{n^2 - \xi_z}{n^2 - \xi_y} E_z = 0.$$

E_z vertritt in Gl.(43) die Funktion eines Normierungsparameters. Im Außenraum erhält man mit $\vec{k} = (k_x, 0, k_{Vz})$ aus den Gl.(10-13) :

$$k_x^2 + k_{Vz}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \xi_V = 0 \quad (44)$$

$$\text{und} \quad k_x E_{Vx} + k_{Vz} E_{Vz} = 0$$

$$\text{bzw.} \quad E_{Vx} = - \frac{k_{Vz}}{k_x} E_{Vz} \quad (45)$$

Die Stetigkeitsbedingungen bei $z=0$ lauten :

$$\xi_z E_z = \xi_V E_{Vz} ; \quad (46a)$$

$$E_x = E_{Vx} ; \quad (46b)$$

$$E_y = E_{Vy} = 0. \quad (46c)$$

Die magnetischen Randbedingungen stellen keine zusätzlichen Forderungen, da $\mu = 1$ vorausgesetzt wurde. Sie folgen vielmehr aus Gl.(13) und Gl.(46). Dies ist eine grundlegende Eigenschaft der TH-Wellen.

Die Gl.(43,45,46a,46b) lassen sich zusammenfassen in :

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\epsilon_y & 0 & \epsilon_z \\ 0 & 0 & -1 & \frac{k_x}{k_z} \frac{n^2 - \epsilon_z}{n^2 - \epsilon_x} \\ k_x & k_{Vz} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{Vx} \\ E_{Vz} \\ E_x \\ E_z \end{bmatrix} = 0. \quad (47)$$

Aus der Determinante von Gl.(47) folgt als nichttriviale Lösung:

$$\frac{\epsilon_y k_x^2}{n^2 - \epsilon_x} + \frac{\epsilon_z k_z k_{Vz}}{n^2 - \epsilon_z} = 0. \quad (48)$$

Gl.(48) bestimmt in Verbindung mit Gl.(42) und Gl.(44) vollständig die Größen k_z , k_{Vz} und ω als Funktion von k_x .

Für k_z ergibt Gl.(42) wegen

$$n^2 = \frac{c^2}{\omega^2} (k_x^2 + k_z^2) = \frac{\epsilon_x \epsilon_z (k_x^2 + k_z^2)}{\epsilon_x k_x^2 + \epsilon_z k_z^2}$$

mit
$$\frac{c^2}{\omega^2} = \frac{\epsilon_x \epsilon_z}{\epsilon_x k_x^2 + \epsilon_z k_z^2}$$

die Gleichung :
$$k_z^2 = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z - k_x^2 \right). \quad (49)$$

Aus dem Vergleich von Gl.(42) mit Gl.(48) erhält man :

$$k_z = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_V} k_{Vz}. \quad (50)$$

In Gl.(50) ist implizit die Dispersionsrelation der Oberflächenpolaritonen enthalten. Ferner ergibt Gl.(50) im Zusammenhang mit Gl.(41) den Frequenzbereich, in dem Oberflächenpolaritonen existieren können.

Nach Gl.(41) sind k_{Vz} in Gl.(44) und k_z in Gl.(49) bei

Vernachlässigung von Dämpfung rein imaginär :

$$k_{Vz} = i \sqrt{k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_V} = i \alpha_V \quad \alpha_V > 0 \quad (51)$$

$$k_z = -i \sqrt{k_x^2 \frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_x} = -i \alpha \quad \alpha > 0 \quad (52)$$

Aus Gl.(50) folgt mit Gl.(51) und Gl.(52) :

$$\frac{\epsilon_x}{\epsilon_V} = - \frac{\alpha}{\alpha_V} \quad (53)$$

Umgeformt ergibt Gl.(53) die Dispersionsrelation der Oberflächenpolaritonen :

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z \epsilon_V \frac{\epsilon_x - \epsilon_V}{\epsilon_x \epsilon_z - \epsilon_V^2} \quad (54)$$

In Gl.(53) sind α und α_V nach Gl.(51) und Gl.(52) positive Größen. Für ϵ_V gilt bei Verwendung von Luft oder eines beliebigen isotropen und nichtabsorbierenden Mediums als oberflächeninaktive Substanz $\epsilon_V \geq 1$. Diese Voraussetzung hat zur Folge, daß Gl.(53) nur dann erfüllt werden kann, wenn ϵ_x negativ ist. Oberflächenpolaritonen können deshalb nur in den Frequenzbereichen der Reststrahlenbänder auftreten, in denen sich im Kristall keine Volumenpolaritonen senkrecht zur Oberfläche fortpflanzen.

Definiert man Oberflächenwellen allgemein dadurch, daß die Stetigkeitsbedingungen durch zwei Wellen gelöst werden, d.h. daß im Außenraum in Abb.10 keine reflektierte Welle existieren soll, so treten auch für positive ϵ_x Oberflächenwellen auf, da diese Definition neben der an die Trennfläche gebundenen Wellen auch die Reflexionsfreiheit im Brewsterfall umfaßt. OTTO (89) und BURSTEIN et al.(86) unterscheiden deshalb Brewsterwellen ($\epsilon_x > 0$)

und Fanowellen ($\epsilon_x < 0$). Bei BORSTEL (88) werden beide Fälle als Brewsterwellen bezeichnet.

Wie in 2.3. gezeigt wird, ergibt der Ansatz von je einer Welle im Vakuum und im Kristall stets TH-Oberflächenpolaritonen, wenn mindestens eine Hauptachse von $\underline{\epsilon}(\omega)$ in der Oberfläche liegt, und der Wellenvektor senkrecht zu ihr gerichtet ist. Bei einachsigen Kristallen treten in diesen Anordnungen nur ordentliche oder außerordentliche Oberflächenpolaritonen auf.

2.2. Diskussion der Dispersionsrelation für einachsigen Kristalle

2.2.1. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen

Die in 2.1. behandelten Oberflächenpolaritonen an zweiachsigen Kristallen verhalten sich wegen ihrer TH-Struktur analog zu den außerordentlichen Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen. In der Anordnung nach Abb. 11 entarten sie mit den ordentlichen. Diese sind wiederum identisch mit den Oberflächenpolaritonen an isotropen Kristallen.

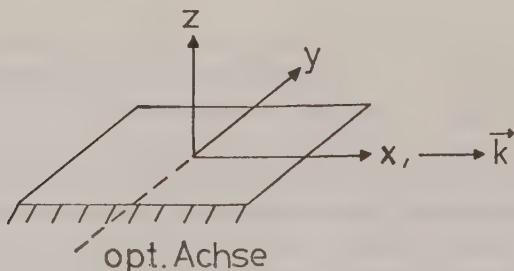


Abb. 11 Anordnung zur Untersuchung von ordentlichen Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen.

Die optische Achse eines einachsigen Kristalls verläuft in Abb. 11 parallel zur Oberfläche in y-Richtung, während der Wellenvektor $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$ senkrecht auf ihr steht. In der xz-Ebene ist der Kristall wegen $\epsilon_x = \epsilon_z = \epsilon_{\perp}$ isotrop.

Die Dispersionsrelation der Oberflächenpolaritonen lautet dann nach Gl.(54) :

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{\epsilon_{\perp} \epsilon_V}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_V} \right) \quad (55)$$

mit $\epsilon_{\perp}(\omega)$ nach Gl.(27),

Aus Gl.(53) folgt :

$$\epsilon_{\perp} < 0. \quad (56)$$

Die Gl.(51) und (52) ergeben :

$$k_{Vz} = i\alpha_V \text{ mit } \alpha_V = \left(k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_V \right)^{\frac{1}{2}} > 0 \quad (57a)$$

$$\text{und } k_z = -i\alpha \text{ mit } \alpha = \left(k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} \right)^{\frac{1}{2}} > 0. \quad (57b)$$

Wegen $\epsilon_{\perp} < 0$ ist die Bedingung (57b) stets erfüllt und stellt daher keine Einschränkung dar. Das Verhalten der Dispersionskurve nach Gl.(55) wird lediglich durch die Ungleichungen (56) und (57a) bestimmt.

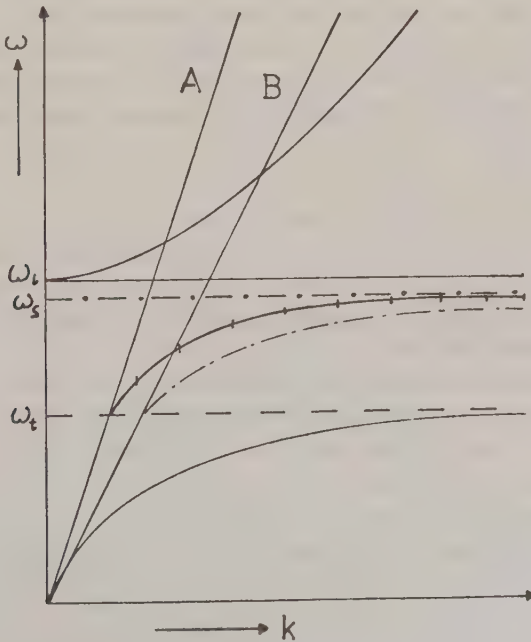


Abb.12 Schematische Darstellung der Dispersion von ordentlichen Oberflächenpolaritonen ,

- A : Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum ;
- B : Dispersionsgerade des Lichts in einem Medium mit $\epsilon > 1$;
- : Dispersion der ordentlichen Volumenpolaritonen ;
- o- : Frequenz ω_s der Oberflächenphononen ;
- + + : Dispersion der ordentlichen Oberflächenpolaritonen bei $\epsilon_v = 1$;
- — : Dispersion der ordentlichen Oberflächenpolaritonen bei $\epsilon > 1$;

$\epsilon_{\perp} < 0$ legt die Oberflächenpolaritonen auf den Frequenzbereich der TO-LO-Aufspaltungen der ordentlichen Volumenpolaritonen fest. Die Beziehung (57a) hat zur Folge, daß die Dispersionskurven im (ω, k) -Diagramm nur rechts von der Dispersionsgeraden des Lichts verlaufen können. Dies bedeutet, daß die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenpolaritonen $v = \frac{\omega}{k}$, die sich mit Hilfe von Gl.(55) berechnen läßt, geringer als die des Lichts ist. Deshalb können aus dem Vakuum einfallende Photonen nicht mit Oberflächenpolaritonen koppeln. In gleicher Weise vermögen Oberflächenpolaritonen keine Photonen in das Vakuum abzugeben. Sie werden aus diesem Grund als nichtstrahlende Moden bezeichnet.

Die Bedingungen für ω und k ergeben, daß jede Dispersionskurve der Oberflächenpolaritonen am Schnittpunkt von A (Abb.12) mit der Frequenz des jeweiligen transversalen Phonons ihren Ausgang nimmt. Für $k \rightarrow \infty$ folgt aus Gl.(55) :

$$\epsilon(\omega_s) = -\epsilon_v. \quad (58)$$

Aus Gl.(58) gehen die Frequenzen ω_s der Oberflächenphononen hervor. Die Dispersionskurven der Oberflächenpolaritonen nähern sich ihnen asymptotisch.

Darüberhinaus zeigen Gl.(58) und Abb.6, daß ω_s durch die Verwendung eines oberflächeninaktiven Mediums mit $\epsilon > 1$ zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird. In diesem Fall beginnt die Dispersionskurve am Schnittpunkt von B mit der Frequenz des jeweiligen transversalen Phonons (Abb.12).

Mit Gl.(42) und Gl.(43) bzw. Gl.(45) läßt sich das elektrische Feld berechnen. Aus Gl.(12) folgt dann das magnetische

Feld. Beide lauten :

$$\text{im Vakuum (z > 0) : } \vec{E}_V = E(1, 0, \frac{ik_x}{\alpha_V}) e^{-\alpha_V z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (59a)$$

$$\vec{H}_V = E(0, -\frac{i\varepsilon_V \omega}{\alpha_V c}, 0) e^{-\alpha_V z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t}, \quad (59b)$$

$$\text{im Kristall (z < 0) : } \vec{E} = E(1, 0, \frac{ik_x}{\alpha}) e^{\alpha z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (59c)$$

$$\vec{H} = E(0, \frac{i\varepsilon \omega}{\alpha c}, 0) e^{\alpha z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t}. \quad (59d)$$

In Gl.(55) tritt als Element des Dielektrizitätstensors nur $\varepsilon_{\perp}$ auf. Entsprechend der Definition in 1.4.3. werden die Oberflächenpolaritonen, die durch Gl.(59) beschrieben sind, als ordentliche bezeichnet. Sie sind äquivalent zu den Oberflächenpolaritonen an kubischen Kristallen. Dieses Verhalten liegt darin begründet, daß ordentliche Oberflächenpolaritonen TH-Wellen sind; denn der magnetische Vektor weist, wie Gl.(59) zeigt, nur eine Komponente in y-Richtung auf, während der elektrische Vektor nur die dielektrischen Eigenschaften der Ebene enthält, die - wie in Abb.11 - senkrecht auf der optischen Achse steht.

Nachdem Gl.(59c) die Gleichung $\text{div } \vec{E} = 0$ erfüllt, stellen ordentliche Oberflächenpolaritonen auch transversale Wellen dar. Ihre Polarisation ist elliptisch, wobei nach Gl.(59) die elektrischen Feldvektoren innerhalb des Kristalls mit und im Vakuum gegen den Uhrzeigersinn verlaufen. Für $k_x \rightarrow \infty$ wird die Polarisation zirkular. Nähert sich k_x der Lichtgeraden, so gilt am Ausgangspunkt der Dispersionskurve $k_x = \frac{\omega}{c} \varepsilon_V^{\frac{1}{2}}$ und $\varepsilon_{\perp}(\omega) = -\infty$. k_x erreicht damit die Phasengeschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen im oberflächeninaktiven Medium. Den Einfluß von $\varepsilon_{\perp}(\omega) = -\infty$ zeigt eine Umformung von Gl.(57) mit Hilfe von Gl.(55) :

$$k_{Vz}^2 = k_x^2 \frac{\varepsilon_V}{\varepsilon_{\perp}}, \quad (57a')$$

$$k_z^2 = k_x^2 \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_V}. \quad (57b')$$

Aus Gl.(57') und Gl.(57) folgt dann $\alpha_v = 0$ und $\alpha = \infty$. Die Welle verläuft daher vollständig im oberflächeninaktiven Medium in x-Richtung und ist nach Gl.(45) in z-Richtung polarisiert.

Der Übergang zu positiven $\epsilon_{\perp}(\omega)$ führt zu den Brewsterwellen (88,90), da k_z und k_{vz} reell werden. Für $\epsilon_{\perp}(\omega) = +\infty$ erhält man im oberflächeninaktiven Medium wiederum ein in z-Richtung polarisiertes Photon, das sich in x-Richtung ausbreitet. Mit der Definition des Brechungswinkels $\tan \beta = \frac{k_x}{k_z}$ beschreibt Gl.(57b') zusätzlich ein transversales Phonon, das sich senkrecht zur Oberfläche fortpflanzt. Hier liegen Brewsterwellen im Grenzfall der Totalreflexion vor (88).

2.2.2. Außerordentliche Oberflächen - Phononpolaritonen

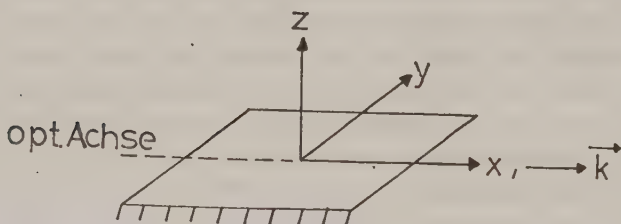


Abb. 13 Anordnung zur Untersuchung von außerordentlichen Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen.

In Abb.13 verläuft die optische Achse parallel zum Wellenvektor. Mit $\epsilon_v = \epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_z = \epsilon_{\perp}$ lautet die Dispersionsrelation der außerordentlichen Oberflächenpolaritonen nach Gl.(54)

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_{\perp} \epsilon_v \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_v}{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} - \epsilon_v^2} \right) \quad (60)$$

mit $\epsilon_{\perp}(\omega)$ aus Gl.(27) und $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ aus Gl.(29).

Gl.(53) ergibt :

$$\epsilon_{\parallel} < 0. \quad (61)$$

Die Grenzfrequenzen ω_s erhält man aus Gl.(60) für $k \rightarrow \infty$:

$$\epsilon_{\perp}(\omega_s) \epsilon_{\parallel}(\omega_s) = \epsilon_v^2, \quad (62)$$

Aus Gl.(51) und (52) folgt:

$$k_{Vz} = i\alpha_v \quad \text{mit} \quad \alpha_v = \left(k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_v \right)^{\frac{1}{2}} > 0 \quad (63a)$$

$$\text{und} \quad k_x = -i\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \left(k_x^2 \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} \right)^{\frac{1}{2}} > 0. \quad (63b)$$

Die elektrischen und magnetischen Felder lassen sich mit den Gl.(42,43,45,12) erfassen:

$$\text{im Vakuum } (z > 0): \vec{E}_v = E(1, 0, \frac{ik_x}{\alpha_v}) e^{-\alpha_v z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (64a)$$

$$\vec{H}_v = E(0, -\frac{i\epsilon_v \omega}{\alpha_v c}, 0) e^{-\alpha_v z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (64b)$$

$$\text{im Kristall } (z < 0): \vec{E} = E(1, 0, -\frac{i\epsilon_{\parallel} k_x}{\epsilon_{\perp} \alpha}) e^{\alpha z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (64c)$$

$$\vec{H} = E(0, \frac{i\epsilon_{\parallel} \omega}{\alpha c}, 0) e^{\alpha z} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (64d)$$

Im Gegensatz zu Gl.(57b) für die ordentlichen Oberflächenpolaritonen enthält Gl.(63b) für die außerordentlichen eine zusätzliche Bedingung. Es können zwei verschiedene Möglichkeiten auftreten:

a) $\epsilon_{\perp} < 0$:

In diesem Fall ist Gl.(63b) wegen $\epsilon_{\parallel} < 0$ analog zu Gl.(57b) stets erfüllt. Man erhält einen Dispersionszweig, der nach Gl.(62) für $k \rightarrow \infty$ asymptotisch gegen die Frequenz der Oberflächenphononen strebt. Das Polarisationsverhalten bleibt im Vergleich zu den ordentlichen Oberflächenpolaritonen unverändert.

b) $\epsilon_{\perp} > 0$:

$$\epsilon_{\perp} > 0 \text{ führt nach Gl.(63b) zu: } k_x^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp}. \quad (65)$$

Diese Beziehung muß außer Gl.(63a)

$$k_x^2 > \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_V \quad (63a')$$

erfüllt sein. Daraus folgt dann für $\epsilon_{\perp}$ die Bedingung :

$$\epsilon_{\perp} > \epsilon_V. \quad (66)$$

Bei positivem $\epsilon_{\perp}$ existieren daher im Bereich $0 < \epsilon_{\perp} < \epsilon_V$ keine Oberflächenpolaritonen; es entsteht ein sogenanntes Stoppband. Wie Abb.14 zeigt, beginnt die Dispersionskurve am Schnittpunkt der Lichtgeraden mit der Dispersionskurve der ordentlichen Volumenpolaritonen. Hier gilt $\epsilon_{\perp} = \epsilon_V$. Der Endpunkt ist durch Gl.(65) und Gl.(61) bestimmt und liegt im Kreuzungspunkt der Dispersionskurve der ordentlichen Volumenpolaritonen mit der Frequenz der longitudinalen a.o. Phononen. An dieser Stelle wird α in Gl.(63b) Null. Im Kristall gehen die Oberflächenpolaritonen in die ordentlichen Volumenpolaritonen und in die a.o. longitudinalen Phononen über, während die Amplituden der Wellen im oberflächeninaktiven Medium weiterhin exponentiell abfallen. Dieser Typ der Oberflächenpolaritonen existiert deshalb nur für endliche Wellenvektoren. Da für ihn kein Oberflächenphonon vorhanden ist, mit dem er koppeln könnte, er vielmehr durch das Photon erst erzeugt wird, bezeichnet man ihn nach (85) als virtuell angeregt, während der Typ a) reell angeregt genannt wird.

Nach Gl.(64) verläuft der $\vec{E}$ -Vektor der virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen im Kristall gleichsinnig mit dem $\vec{E}$ -Vektor der Welle im Vakuum.

Bei der Wahl eines oberflächeninaktiven Mediums mit $\epsilon(\omega^i) > \epsilon_{\perp}(\omega^i)$ können virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen nicht auftreten (Abb.14 : B). Deshalb ist nur die Zahl der reell angeregten für einen Kristall charakteristisch.

Je nach Verlauf von $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ und $\epsilon_{\perp}(\omega)$ treten reell oder virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen auf. Die grundsätzlichen Möglichkeiten, wie sich positive und negative Bereiche über-

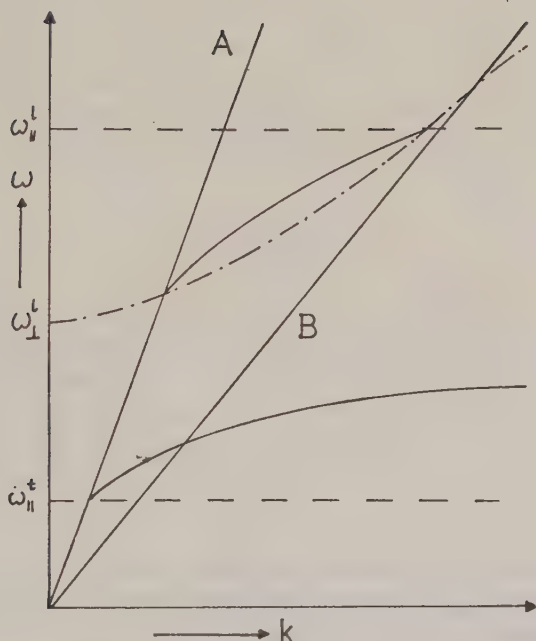


Abb. 14 Schematischer Verlauf eines virtuell und eines reell angeregten Oberflächenpolaritons in der Anordnung nach Abb. 13.

- $\omega_{||}^t, \omega_{||}^l$: Frequenzen der transversalen und longitudinalen außerordentlichen Phononen,
 - - - - - : Dispersion eines ordentlichen Volumenpolaritons $\omega_{\perp}^l \rightarrow \omega_{\perp}^t$;
 A : Dispersionsgerade des Lichts bei $\epsilon_v = 1$;
 B : Dispersionsgerade des Lichts bei $\epsilon > 1$;

schneiden können, sind in Abb. 15 dargestellt. Bei der Anordnung nach Abb. 13 treten in den Frequenzbereichen, in denen $\epsilon_{||} < 0$ ($\epsilon_p = \epsilon_{||}$) und $\epsilon_{\perp} > 0$ gilt - man nennt diesen Fall starke Anisotropie (10) -, nur virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen auf. Der Endpunkt der Dispersionskurve von virtuell angeregten Oberflächenpolari-

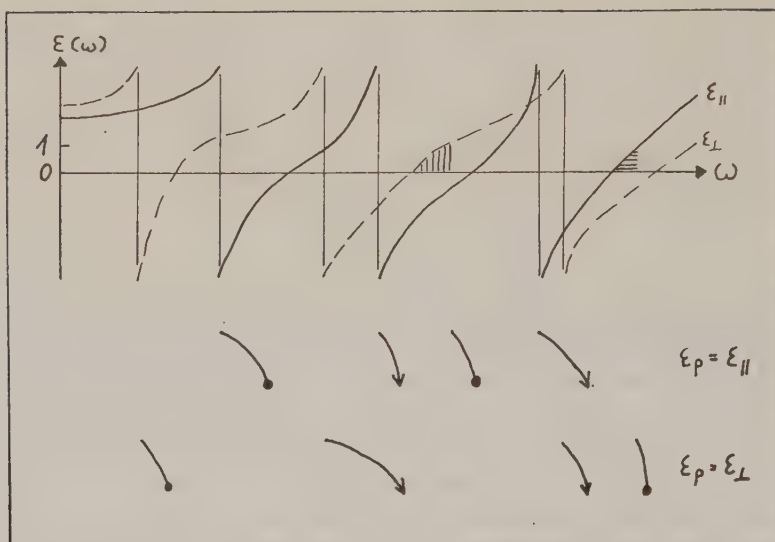


Abb. 15 Schematische Darstellung zum Auftreten von virtuell und reell angeregten Oberflächenpolaritonen in Abhängigkeit von $\epsilon_{||}(\omega)$ und $\epsilon_{\perp}(\omega)$.

- : virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen;
- : reell angeregte Oberflächenpolaritonen;
- p : parallel zur Oberfläche und $\vec{k}$;
- |||, ≡ : Stoppbänder;

tonen ergibt experimentell die Frequenz des entsprechenden außerordentlichen longitudinalen Phonons.

Liegt die Frequenz eines longitudinalen ordentlichen Phonons innerhalb einer TO-LO-Aufspaltung der außerordentlichen Phononen, so erhält man reell und virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen, die durch ein Stopphand getrennt sind. Das Auftreten zweier Dispersionszweige innerhalb einer TO-LO-Aufspaltung gibt unmittelbar über die Lage des jeweiligen ordentlichen longitudinalen Phonons Auskunft.

Wenn die Frequenz eines transversalen ordentlichen Phonons innerhalb einer TO-LO-Aufspaltung der außerordentlichen Phononen liegt, erscheint lediglich ein Dispersionszweig. Die zugehörigen Oberflächenpolaritonen sind unterhalb der Frequenz des transversalen ordentlichen Phonons virtuell, oberhalb davon reell angelegt. Der Wechsel erfolgt stetig, wie die Umformung von Gl.(60) zeigt :

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{\epsilon_y(\epsilon_{||} - \epsilon_y)}{\epsilon_{||} - \epsilon_y^2} \right) \quad (67)$$

$\epsilon_{||}^{-1}$ ist in der Nähe von $\omega_{||}^t$ sehr klein und nimmt entgegengesetztes Vorzeichen an. Ein Einfluß auf die Dispersion macht sich deshalb nicht bemerkbar.

In Abb.9 sind die Dispersionskurven der Oberflächenpolaritonen für die verschiedenen Fälle schematisch dargestellt.

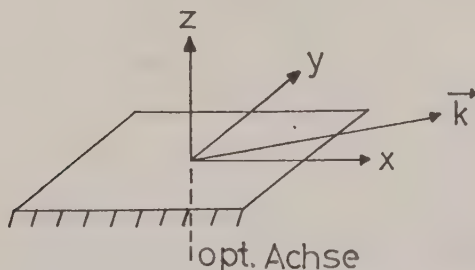


Abb. 16 : Anordnung zur Untersuchung von außerordentlichen Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen.

Wird in Abb.13 die Anordnung derartig verändert, daß die optische Achse senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist (Abb.16), so ergeben sich im Vergleich zu den bisherigen Betrachtungen keine wesentlichen Unterschiede. Alle Gleichungen behalten ihre Gültigkeit, wenn $\epsilon_{||}$ und $\epsilon_{\perp}$ ausgetauscht werden. In der Diskussion sind deshalb die Bezeichnungen ordentlich und außerordentlich gegenseitig zu ersetzen, soweit sie sich auf

Volumenpolaritonen und -phononen beziehen. Nach Gl.(62) weisen die Oberflächenpolaritonen in beiden Anordnungen die gleichen Grenzfrequenzen auf. Die Richtung des Wellenvektors kann in Abb.16 beliebig gewählt werden, da die Oberfläche isotrop ist.

Da für beide Anordnungen in der Dispersionsrelation (60) der außerordentlichen Oberflächenpolaritonen $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ äquivalent auftreten, ermöglicht die Konsistenz beider Spektren eine sichere Aussage über die Frequenzen der Phononen.

2.3. Oberflächen-Phononpolaritonen an zweiachsigen Kristallen

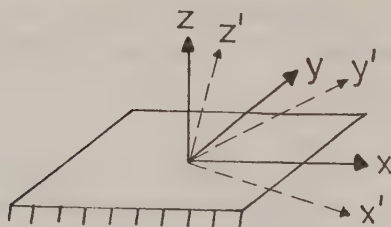


Abb. 17 : Anordnung zur Untersuchung von Oberflächenpolaritonen an zweiachsigen Kristallen

In Abb.17 stellen die Achsen $\alpha = x, y, z$ eine ortho-normale Basis B dar, die sich auf die Trennfläche zwischen Vakuum und Kristall bezieht. x', y', z' bilden eine weitere ortho-normale Basis B' und verlaufen parallel zu den Hauptachsen des Dielektrizitätstensors $\underline{\epsilon}(\omega)$. B und B' können durch eine orthogonale Transformation T ineinander übergeführt werden :

$$T : B \longrightarrow B' \quad \text{und} \quad T^+ : B' \longrightarrow B.$$

T hängt ausschließlich vom Kristallschnitt ab und kann als bekannt vorausgesetzt werden.

Im folgenden werden transversal magnetisch polarisierte Oberflächenpolaritonen untersucht. Es wird gezeigt, daß der

Ansatz von nur einer Welle im Kristall notwendigerweise zu TH-Lösungen führt.

In dem Ansatz

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} \exp (i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t), \quad (40a')$$

$$\vec{E}_V(\vec{r}, t) = \vec{E}_V \exp (i\vec{k}_V \cdot \vec{r} - i\omega t) \quad (40b')$$

seien die Amplituden $\vec{E}$, $\vec{E}_V$ und die Wellenvektoren $\vec{k}$, $\vec{k}_V$ komplex. In der Trennfläche, an die die Oberflächenpolaritonen gebunden sein sollen, gilt :

$$k_x = k_{Vx} \quad \text{und} \quad k_y = k_{Vy}. \quad (68)$$

Für die Wellenausbreitung im Kristall und im Vakuum erhält man analog zu Gl.(22) und Gl.(44) :

$$z < 0 : \quad F(k_x, k_y, k_z, \omega) \equiv \sum_{\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha} \left(\sum_{\beta} T_{\alpha\beta} k_{\beta} \right)^2}{n^2 - \epsilon_{\alpha}} = 0, \quad (69)$$

$$z > 0 : \quad k_x^2 + k_y^2 + k_{Vz}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_V, \quad (70)$$

$$\text{mit} \quad n^2 \equiv \frac{c^2 \vec{k} \cdot \vec{k}}{\omega^2} \quad \text{und} \quad \alpha = x, y, z \quad \text{bzw.} \quad \beta = x, y, z.$$

Aus der Stetigkeit der elektrischen und magnetischen Feldkomponenten folgt für $z = 0$:

$$E_x = E_{Vx} \quad (71a)$$

$$E_y = E_{Vy} \quad (71b)$$

$$k_y E_z - k_z E_y = k_y E_{Vz} - k_{Vz} E_{Vy} \quad (71c)$$

$$k_x E_z - k_z E_x = k_x E_{Vz} - k_{Vz} E_{Vx}. \quad (71d)$$

Wird das Koordinatensystem B so gedreht, daß $k_y = 0$ gilt, ergeben Gl.(71b) und Gl.(71c) :

$$k_z E_y = k_{Vz} E_y. \quad (72)$$

$k_z = k_{VZ}$ würde Volumenpolaritonen in einem unendlich ausgedehnten und dielektrisch homogenen Medium beschreiben. Aus der Annahme $k_z \neq k_{VZ}$ folgt :

$$E_y = 0. \quad (73)$$

Nach Gl.(13) und Gl.(73) ist im Fall $k_y = 0$ H_y die einzige Komponente von $\vec{H}$, die nicht Null wird. Der Ansatz (40'), der im Kristall und im Vakuum nur eine Welle zur Voraussetzung hat, führt zu den TH-Lösungen. Entsprechend Gl.(43) gilt im Basissystem B' :

$$E_y' = \frac{k_y'}{k_z'} \frac{n^2 - \epsilon_z'}{n^2 - \epsilon_y'} E_z'. \quad (74)$$

Aus Gl.(73) und Gl.(74) erhält man :

$$E_y = (T_{xy} \frac{k_x'}{k_z'} \frac{n^2 - \epsilon_z'}{n^2 - \epsilon_x'} + T_{yy} \frac{k_y'}{k_z'} \frac{n^2 - \epsilon_z'}{n^2 - \epsilon_y'} + T_{zy}) E_z' = 0. \quad (75)$$

Gl.(75) kann nur für $T_{xy} = T_{zy} = 0$ und $k_y' = 0$ erfüllt werden. Der Operator T lautet dann :

$$T = \begin{bmatrix} T_{xx} & 0 & T_{xz} \\ 0 & 1 & 0 \\ T_{zx} & 0 & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (76)$$

Aus diesen Gründen können TH-Oberflächenpolaritonen nur dann auftreten, wenn B' durch eine Rotation um y in B übergeführt werden kann. Da $k_y = 0$ vorausgesetzt wurde, muß deshalb mindestens eine Hauptachse von $\underline{\epsilon}(\omega)$ in der Oberfläche liegen und der Wellenvektor senkrecht zu ihr verlaufen. Wegen der grundlegenden Eigenschaften von TH-Wellen erweisen sich die magnetischen Stetigkeitsbedingungen (71c,d) in diesem Fall als überflüssig. Analog zu Gl.(48) ergeben für $k_y = 0$ die elektrischen Stetigkeitsbedingungen (46) mit Gl.(74) und dem Operator T nach Gl.(76):

$$6(k_x, k_z, k_{VZ}, \omega) \equiv \sum_{\alpha} \frac{T_{\alpha x} k_x + T_{\alpha z} k_z}{n^2 - \epsilon_{\alpha}'} (\epsilon_V T_{\alpha x} k_x + \epsilon_{\alpha}' T_{\alpha z} k_{VZ}) = 0 \quad (77)$$

mit $\alpha = x, z$.

Gl.(69), Gl.(7) und Gl.(77) bestimmen die Dispersion der Oberflächenpolaritonen. Für $T = I$ (I : Einheitstensor) erhält man die Ergebnisse, die aus 2.1. und 2.2. bereits hervorgehen. In diesem Fall lassen sich die drei Gleichungen zu einer expliziten Dispersionsrelation zusammenfassen. k_z und k_{Vz} sind nach Gl.(51) und Gl.(52) imaginär, sodaß die Amplituden der Wellen rein exponentiell abfallen. Diese Art der Oberflächenpolaritonen nennt man regulär. Mit $T \neq I$ läßt sich eine explizite Dispersionsrelation nicht mehr angeben. Man erhält sogenannte verallgemeinerte Oberflächenpolaritonen mit komplexem k_z . Dem exponentiellen Abfall der Wellen im Kristall ist eine Oszillation überlagert.

2.4. Verallgemeinerte TH-Oberflächen-Phononpolaritonen an einachsigen Kristallen

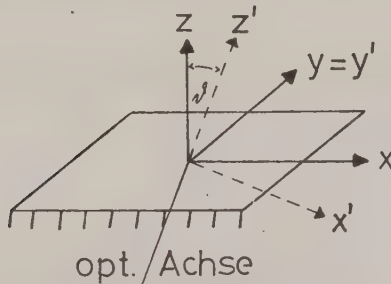


Abb. 18 : Anordnung zur Untersuchung von verallgemeinerten TH-Oberflächenpolaritonen an einachsigen Kristallen.

In Abb.18 verläuft die optische Achse parallel zu z' . φ bezeichnet den Winkel zwischen z und z' . Das kristallfeste Basissystem B' ist gegen das oberflächenfeste Basissystem B um die y -Achse gedreht. Der Operator T nimmt folgende Form an :

$$T = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (78)$$

Aus Gl.(69) erhält man im Basissystem B' mit $\epsilon_{\parallel} = \epsilon'_z$ und $\epsilon_{\perp} = \epsilon'_x = \epsilon'_y$:

$$n^2 - \epsilon_{\perp} = 0, \quad (79a)$$

$$\epsilon_{\perp} (n^2 - \epsilon_{\parallel}) (k_x'^2 + k_y'^2) + (\epsilon_{\parallel} (n^2 - \epsilon_{\perp}) k_z'^2 = 0 \quad (79b)$$

mit $\epsilon_{\perp}(\omega)$ aus Gl.(27) und $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ aus Gl.(29).

Während Gl.(79a) zu den ordentlichen Oberflächenpolaritonen führt, ergibt Gl.(79b) in Verbindung mit Gl.(70) und Gl.(77) die außerordentlichen Oberflächenpolaritonen. Die drei Gleichungen, aus denen das Dispersionsverhalten resultiert, lauten im Basissystem B mit $k_y = 0$:

$$k_z^2 (\epsilon_{\perp} \sin^2 \nu + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \nu) + k_z [2 \cos \nu \sin \nu k_x (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})] \quad (80) \\ + k_x^2 (\epsilon_{\perp} \cos^2 \nu + \epsilon_{\parallel} \sin^2 \nu) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} = 0$$

$$k_x^2 + k_{Vz}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} \quad (81)$$

$$(k_x^2 + k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel}) (\cos \nu k_x - \sin \nu k_z) (\epsilon_{\parallel} \cos \nu k_x - \epsilon_{\perp} \sin \nu k_{Vz}) \\ + (k_x^2 + k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp}) (\sin \nu k_x + \cos \nu k_z) (\epsilon_{\parallel} \sin \nu k_x + \epsilon_{\perp} \cos \nu k_{Vz}) = 0. \quad (82)$$

In Gl.(80) wird das in k_z lineare Glied bei $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$ für $\nu = 0^\circ$ und $\nu = \frac{\pi}{2}$ Null. Auch hier erhält man die in 2.1. und 2.2. diskutierten Spezialfälle der regulären außerordentlichen Oberflächenpolaritonen. Im Zwischenwinkelbereich $0 < \nu < \frac{\pi}{2}$ ist nach Gl.(80) k_z komplex.

Es ergeben sich verallgemeinerte außerordentliche Oberflächenpolaritonen, die nach 2.3. transversal magnetisch polarisiert sind. Die numerisch zu berechnende Dispersionskurve beginnt am Schnittpunkt der Kurve C

$$(\text{Im } k_z = 0) \quad k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta) \quad (83)$$

mit der Dispersionsgeraden des Lichts

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_V.$$

Nach Gl.(83) hängt C von ϑ ab. Abb.19 zeigt schematisch, daß virtuell angeregte verallgemeinerte Oberflächenpolaritonen nur in bestimmten Winkelbereichen auftreten. Die Zahl der reell angeregten bleibt dagegen konstant. Ihre Grenzfrequenzen ω_s sind unabhängig vom Winkel ϑ

$$\epsilon_{\perp}(\omega_s) \epsilon_{\parallel}(\omega_s) = \epsilon_V^2 \quad (84)$$

und folgen aus den Gl.(80,81,82) für $k_x \rightarrow \infty$.

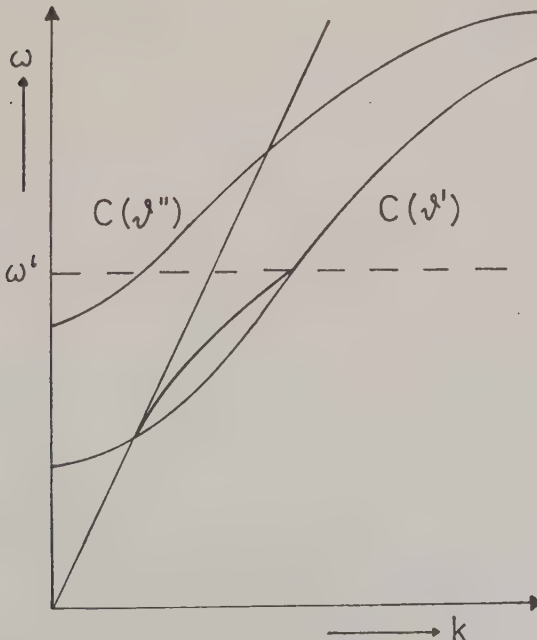


Abb. 19

Abb. 19 : Das Auftreten von virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen bei Änderung des Winkels ϑ (nach (87)).

C : Grenzkurve ($\text{Im } k_z = 0$) für die Existenz einer komplexen Abklingkonstanten k_z ;

2.5. Bezeichnungsweise der Oberflächen-Phononpolaritonen

Phononen werden, wie in Abb.7 gezeigt ist, nach steigender Frequenz numeriert. Durch die Zahl des zugehörigen Reststrahlenbandes lassen sich ordentliche Oberflächenpolaritonen eindeutig als $SP_{\perp i}$ klassifizieren. Analog bezeichnet man die regulären außerordentlichen als e.o. $SP_{\perp i}$ bzw. als e.o. $SP_{\parallel i}$. Zur Unterscheidung von reell und virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen wird bei den reell angeregten, die auch für $k \rightarrow \infty$ existieren, der Index ∞ zugefügt: e.o. $SP_{\perp \parallel i}^{\infty}$. Wenn innerhalb eines Reststrahlenbandes mehrere Dispersionszweige von reell angeregten Oberflächenpolaritonen liegen, ist ein weiteres Merkmal notwendig. In diesen Fällen erfolgt die Unterscheidung durch die Ziffern der Reststrahlenbänder, in denen die beiden zugehörigen Oberflächenphononen auftreten: e.o. $SP_{\perp \parallel i}^{\infty}(\omega_{sij})$. Nach 2.2.2. verfügen die e.o. $SP_{\perp i}^{\infty}(\omega_{sij})$ und e.o. $SP_{\parallel j}^{\infty}(\omega_{sji})$ über gleiche Grenzfrequenzen.

Verallgemeinerte TH-Oberflächenpolaritonen nach 2.4. werden mit zunehmender Frequenz in der Reihenfolge ihres Auftretens gezählt : e.o. SP_i . Sie gehen für $\vartheta = 0^\circ$ in die e.o. $SP_{\perp m}$ bzw. für $\vartheta = 90^\circ$ in die e.o. $SP_{\parallel n}$ über. Die Bezeichnungen für reell und virtuell angeregte werden von den regulären Oberflächenpolaritonen übernommen. Da die Numerierung nach Reststrahlenbändern entfällt, kann der Winkel, für den die Dispersionskurven berechnet sind, durch e.o. $SP_i(\vartheta)$ kenntlich gemacht werden.

e.o.: extraordinary;

2.6. Die Untersuchung von Oberflächen-Phononpolaritonen durch ATR

Die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenpolaritonen ist nach 2.2.1. geringer als die Lichtgeschwindigkeit. Für ordentliche Oberflächenpolaritonen z.B. gilt :

$$v_{Ph} = c \sqrt{\frac{\epsilon + 1}{\epsilon}} < c \quad (85)$$

mit $\epsilon(\omega) < -1$ und $\epsilon_v = 1$.

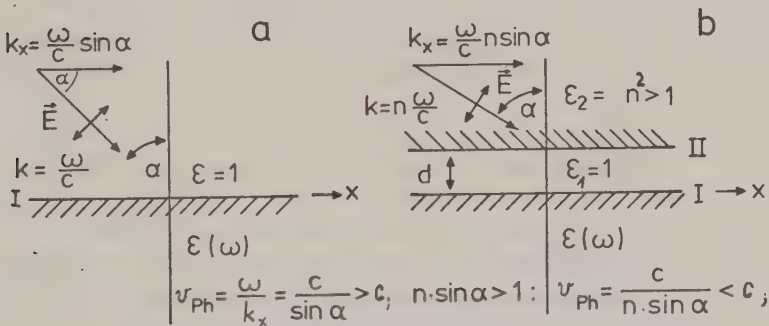


Abb. 20 : a) Anordnung zur Messung von Reflexionsspektren.
 I : Trennfläche zwischen Vakuum(Luft) und Kristall;
 b) Anordnung zur Messung von Oberflächenpolaritonen.
 I : Trennfläche zwischen Vakuum(Luft) und Kristall;
 II : Trennfläche zwischen Vakuum(Luft) und einem isotropen Dielektrikum mit $\epsilon_2 > 1$;

Wenn Strahlung an einem Kristall direkt reflektiert wird, treten Oberflächenpolaritonen in den Spektren nicht in Erscheinung, da die Phasengeschwindigkeit der Tangentialkomponente k_x größer als die Lichtgeschwindigkeit ist (Abb.20a) und nach Gl.(85) eine Kopplung nicht eintreten kann.

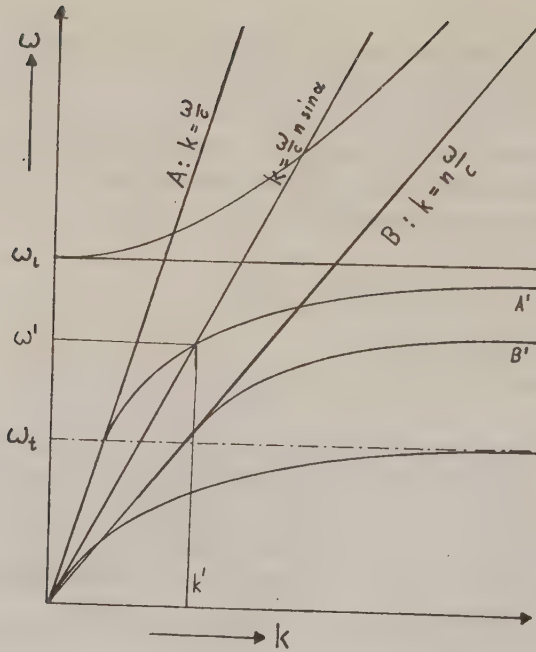


Abb.21: Die Wellenvektoren in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei Verwendung verschiedener Dielektrika,

A', B' : Dispersionskurven der Oberflächenpolaritonen bei Verwendung eines oberflächeninaktiven Mediums mit $\epsilon = 1$ bzw. $\epsilon > 1$;

(ω', k') : Resonanzpunkt;

Wird als oberflächeninaktives Medium ein isotropes Dielektrikum mit $\epsilon_1 > 1$ eingesetzt, so erhält k_x im Fall der Totalreflexion ($n \sin \alpha > 1$) eine Phasengeschwindigkeit $v_{Ph} < c$. Obwohl sich dadurch in Abb.21 k_x zwischen den Dispersionsgeraden A und B variieren läßt, erfolgt wiederum keine Absorption durch Oberflächenpolaritonen, da deren Dispersionskurve B' nach Abb.21 und Abb.12 im (ω, k) -Diagramm nun rechts von B verläuft.

Wie OTTO(23) am Beispiel von Oberflächenplasmonen zeigte, lassen sich nichtstrahlende Moden erst dann nachweisen, wenn die

übliche ATR-Anordnung (17) - direkter Kontakt zwischen Kristall und Dielektrikum mit $\epsilon_2 > 1$ - in der Art verändert wird, daß man zwischen beiden Medien einen Abstand d beläßt, der durch ein Dielektrikum (ϵ_1) mit $1 \leq \epsilon_1 < \epsilon_2$ ausgefüllt ist. In Abb.20b ist diese Anordnung für Vakuum/Luft als Zwischenschicht veranschaulicht. Entlang der Trennfläche II breitet sich bei Totalreflexion im optisch dünneren Medium eine inhomogene TH-Welle aus, deren Wellenvektor $\vec{k}_x$ durch den Einfallswinkel nach wie vor zwischen den Geraden A und B (Abb.21) beliebig gewählt werden kann. An der Trennfläche I verlaufen die Oberflächenpolaritonen im Kristall und im Vakuum, sodaß die Dispersionskurve A' an der Geraden A ihren Ausgang nimmt, und im Punkt (ω', k') Resonanz eintreten kann. Im Spektrum erscheint dann bei der Frequenz ω' eine Absorptionsbande, da die Totalreflexion verhindert wird.

2.7. TH-Reflexion und Oberflächen-Phononpolaritonen

Nach Abb.19b und Abb.8 unterscheidet sich die Messung von Oberflächen- und Volumenpolaritonen nur dadurch, daß bei der Untersuchung von Oberflächenpolaritonen zwischen dem totalreflektierenden Dielektrikum und dem Kristall eine Zwischenschicht - im Experiment i.a. Luft - vorhanden ist. Für $d = 0$ (Abb.19b) zeigen die Spektren TH-Reflexionsbanden mit dazwischenliegenden Minima, während für hinreichend große Abstände nur Absorptionen von Oberflächenpolaritonen in der bei den übrigen Frequenzen total reflektierten Strahlung auftreten. Für mittlere Abstände überlagern sich beide Effekte, so daß die Reflexion der TH-Reststrahlenbanden durch die Oberflächenpolaritonen abgeschwächt wird. Eine Unterscheidung zwischen den Minima, die durch die Volumeneffekte hervorgerufen werden, und den Absorptionsbanden der Oberflächenpolaritonen ist hier nicht eindeutig möglich. Jedoch lassen sich diese oft nur unter eben diesen Bedingungen nachweisen. Einen Ausweg bietet hier die Berechnung der Spektren für verschiedene Abstände, die den stetigen Übergang zwischen Volumen- und Oberflächeneffekten zeigt, wenn im Kristall die Eindringtiefe der inhomogenen Totalre-

flexionswelle variiert wird.

Die Simulation der Spektren für isotrope Kristalle kann durch eine Vielschichtreflexionsformel von WOLTER (91) durchgeführt werden. SOHLER (34) erweiterte diese Formel für die Anordnungen einachsiger Kristalle, die in 2.2.1. und 2.2.2. untersucht wurden:

$$R_{TH} = \left| \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_1 + \varepsilon_0) \exp(\beta_1 d) + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \exp(-\beta_1 d)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)(\varepsilon_1 + \varepsilon_0) \exp(\beta_1 d) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \exp(-\beta_1 d)} \right|^2 \quad (86)$$

Dabei gilt :

d : Abstand in Abb.19b,

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{\varepsilon_z - n^2 \sin^2 \alpha}{\varepsilon_x \varepsilon_z} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ mit } \operatorname{Re}(\varepsilon_0) > 0,$$

$$\varepsilon_1 = (1 - n^2 \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}} \text{ mit } \varepsilon_1 \text{ positiv oder negativ imaginär,}$$

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{1 - \sin^2 \alpha}{n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ mit } \varepsilon_2 \text{ positiv,}$$

$$\beta_1 = i \frac{\omega}{c} (1 - n^2 \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}} \text{ mit } \beta_1 \text{ positiv oder positiv imaginär.}$$

$\varepsilon_x(\omega)$, $\varepsilon_y(\omega)$ und $\varepsilon_z(\omega)$ haben die in 2.2.1. bzw. 2.2.2. angegebene Bedeutung und werden nach Gl.(38) berechnet.

n ist der Brechungsindex $n = \sqrt{\varepsilon_2}$ in Abb.20b.

2.8. Die Dämpfung von Oberflächen-Phononpolaritonen

Die Dämpfung der Oberflächen-Phononpolaritonen enthält die gleiche Problematik, wie sie in 1.6. für Phononpolaritonen aufgezeigt wurde. Dem Reflexionsexperiment angemessen, kann die Dämpfung nur durch Einsetzen der Gl.(38) in Gl.(86) berücksichtigt werden. Die Dispersionskurve wird dann durch die Absorptionsbanden der Oberflächenpolaritonen definiert. In der Regel liegen die Abweichungen von Dispersionskurven, die nach Gl.(55) bzw. Gl.(60) reell berechnet wurden, innerhalb der Meßgenauigkeit. Bei starker Dämpfung (z.B. NaCl) kann jedoch eine beträchtliche Verschiebung zu niederen Frequenzen auftreten (92). FISCHER (92) wies bereits darauf hin, daß die Untersuchung der Dämpfung - speziell deren Abhängigkeit von der Frequenz -, durch diese Verschiebung erst dann durchgeführt werden kann, wenn im infraroten Bereich monochromatische Strahlungsquellen eingesetzt werden.

Kürzlich veröffentlichte Arbeiten über Oberflächen-Plasmonpolaritonen (93,94) sind in Bezug auf die Definition der Dispersion aus Reflexionsspektren mit den Betrachtungen für Oberflächen-Phononpolaritonen im Einklang. ARAKAWA et al. (93) gelang es insbesondere erstmals, die rückläufigen Zweige bei rein räumlicher Dämpfung zu messen. Die experimentellen Verhältnisse - Variation des Einfallswinkels bei konstanter Frequenz - sollten für Oberflächen-Phononpolaritonen zu analogen Ergebnissen führen.

Neben der räumlich-zeitlich gemischten Dämpfung bei Experimenten mit Variation der Frequenz und konstantem Einfallswinkel, die durch die berechnete TH-Reflexion beschrieben wird, kann eine zusätzliche Strahlungsdämpfung (26,95) auftreten, die ebenfalls in Gl.(86) enthalten ist. Sie wird bei engen Abständen zwischen dem Kristall und dem isotropen Dielektrikum mit

$\epsilon_2 > 1$ durch Störung der Oberflächen-Polaritonen hervorgerufen und führt zu einer Verschiebung der Frequenzen zu niederen Wellenzahlen.

II. EXPERIMENTELLES

1. Apparatives

1.1. Infrarotspektralphotometer

Zur Messung der Spektren werden zwei Infrarotspektralphotometer verwendet. Im Wellenzahlbereich 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} stand das Gerät IR 9 der Firma Beckman, im Bereich 10 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} der Fourierspektrograph FIR 30 der Firma Polytec zur Verfügung.

Das IR 9 ist ein mit einem Prisma-Gitter-Doppelmonochromator ausgerüstetes Zweistrahlggerät, das mit H_2O - und CO_2 -armer Luft gespült und auf 40°C thermostatisiert wird. Die Anzeige erfolgt wellenzahlenlinear, wobei durch ein optisches System eine Ablesung von $0,1\text{ cm}^{-1}$ gewährleistet ist. Die Auflösung läßt sich auf zweierlei Weise steuern. Bei konstanter Spaltbreite wird sie eine Funktion der Dispersion des Doppelmonochromators. Alternativ ist ein Spaltprogramm wählbar, das für gleichbleibende Intensität am Thermoelement sorgt, während ein maximaler Wert der Auflösung nicht überschritten wird. Als Strahlungsquelle dient ein Nernststift.

Im FIR 30 trifft die Strahlung eines Quecksilberbrenners nach Interferenz in einer Michelson-Anordnung auf die zu untersuchende Substanz und wird nach Transmission oder Reflexion durch eine Golay-Zelle gemessen. Das Signal entspricht der Fouriertransformation des Spektrums, das im real-time-Verfahren durch einen eingebauten Computer berechnet wird.

Im Gegensatz zu den gebräuchlichen Dispersionsspektrographen sind Fourierspektrometer Einstrahlgeräte. Der Vergleich zwischen Untergrund- und Probenspektren wird dadurch erleichtert, daß H_2O -Absorptionen durch Evakuieren des Geräts (200 m-Torr) weitgehend vermieden werden. Die Auflösung hängt bei Fourierspektrographen von der Anzahl der Meßpunkte ab.

Eine detaillierte Beschreibung beider Geräte ist in den Manuals (96,97) enthalten. Ausführliche Darstellungen über die

Technik der Infrarotspektroskopie findet man in (2, 98).

1.2. Der ATR-Zusatz

Wegen ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten wird eine Reihe von ATR-Zusätzen angeboten, die bereits auf die Spektrographen zugeschnitten sind. Zum Nachweis von Oberflächenpolaritonen erwies sich die "ATR Unit TR-5" der Firma RIIC als geeignet.

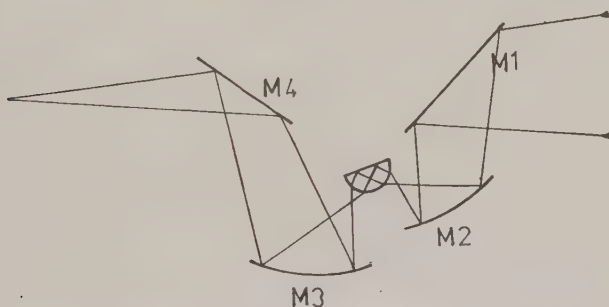


Abb. 22 Strahlengang in der ATR-Einheit.

Die Spiegel M1 und M2 sind fest montiert, während der Halbzylinder gedreht werden kann. Der Einfallswinkel des Zentralstrahls auf den Halbzylinder läßt sich durch Verschieben des Spiegels M3 und eine Drehung des Halbzylinders zwischen 25° und 65° variieren. Durch die automatische Mitführung des Spiegels M4 wird der Strahlengang im Spektrographen nicht dejustiert. An M2 lassen sich die Randstrahlen so weit ausblenden, daß die Strahldivergenz der Spektrographen von 4° auf 2° herabgesetzt wird. Die kollimierende Wirkung des Halbzylinders bietet derzeit die einzige Möglichkeit, diese Divergenz über den genannten Wert hinaus zu verringern, da die Bauweise der Probenkammern in kommerziellen Spektrographen keinen Einsatz

von Linsen zuläßt. Zur Polarisierung der Strahlung dient ein Drahtgitter - Polarisator (17) aus Gold auf AgBr- bzw. Polyäthylen-Grundlage (Firma Perkin Elmer). Der Halbzylinder, dessen Radius 6 mm beträgt, ist aus KRS-5, AgCl, Ge oder Si gefertigt. Seine Verwendung richtet sich nach dem gewünschten Brechungsindex (2) und den Durchlaßbereichen (2). An der Rückseite wird er auf einer Fläche von 4 mm Höhe und 1 mm Breite ausgeleuchtet.

2. Die Durchführung der Messungen

2.1. Oberflächen - Phononpolaritonen

In I.2.6. wurde die prinzipielle Anordnung zur Messung der Oberflächenpolaritonen erläutert.

Das Medium mit $\epsilon_2 > 1$ bildet der Halbzylinder. Den Abstand d zwischen Halbzylinder und Kristall stellen Folien aus Aluminium bzw. Hostaphan her, die in Stärken ab $0,7 \mu\text{m}$ im Handel sind. Bei allen Messungen war in dieser Anordnung die Luftschicht zwischen Halbzylinder und Kristall das oberflächeninaktive Medium

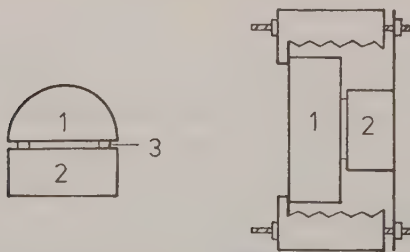


Abb. 23 Die Halterung des Kristalls.

1 : Halbzylinder; 2 : Kristall; 3 : Folie;

Die in den Spektren dieser Arbeit angegebenen Abstände d entsprechen den Dicken der Folien. Sie sind, wie berechnete Spektren andeuten, bis zu 20% ungenau, da der tatsächliche Ab-

stand von der Kraft abhängt, mit welcher der Kristall auf den Halbzylinder gepreßt wird. Zur Messung der Dispersion von Oberflächenpolaritonen ist dieser Parameter jedoch ohne Bedeutung, wenn die Messungen mehrfach bei verschiedenen Foliendicken durchgeführt werden. Als Auflösung wurden $1,5 \text{ cm}^{-1}$ gewählt.

2.2. Phononpolaritonen

Zur Untersuchung der Dispersion von Volumenpolaritonen wurde nahezu die gleiche Anordnung wie in 2.1. zugrunde gelegt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Abstandsfolien herausgelassen wurden und der Kristall sich im direkten Kontakt mit dem Halbzylinder befand. Bei quantitativen Messungen der Reflexion wurde auf reproduzierbaren Aufpreßdruck geachtet, soweit er durch die Haftreibung der einfachen Verschraubung in Abb.23 angezeigt wird. Da zum Polieren der verhältnismäßig weichen Halbzylindermaterialien nur Diamantpulver mit einer Körnung von $10 \mu\text{m}$ bis $0,25 \mu\text{m}$ zur Verfügung stand, bleibt für Teilflächen zwischen Halbzylinder und Kristall ein Abstand von $d < 0,25 \mu\text{m}$ erhalten. Wie aus den berechneten Spektren für $d = 0 \mu\text{m}$ und $d = 0,25 \mu\text{m}$ folgt, ist dieser Restabstand für die Messung der Dispersion von Volumenpolaritonen ohne Bedeutung. Als 100%-Linie dient die Reflexion eines vergüteten Spiegels, der an Stelle des Kristalls eingesetzt wurde.

3. Meßgenauigkeit, Meßbereich und Auswertung der Spektren

Bei allen Experimenten wurde die Reflexion der TH-polari-sierten Strahlung bei konstantem Einfallswinkel α und in Ab-hängigkeit der Wellenzahlen gemessen. Den k-Wert der Tangenti-alkomponente einer einfallenden Welle erhält man aus :

$$k = \frac{\omega}{c} n(\omega) \sin \alpha . \quad (87)$$

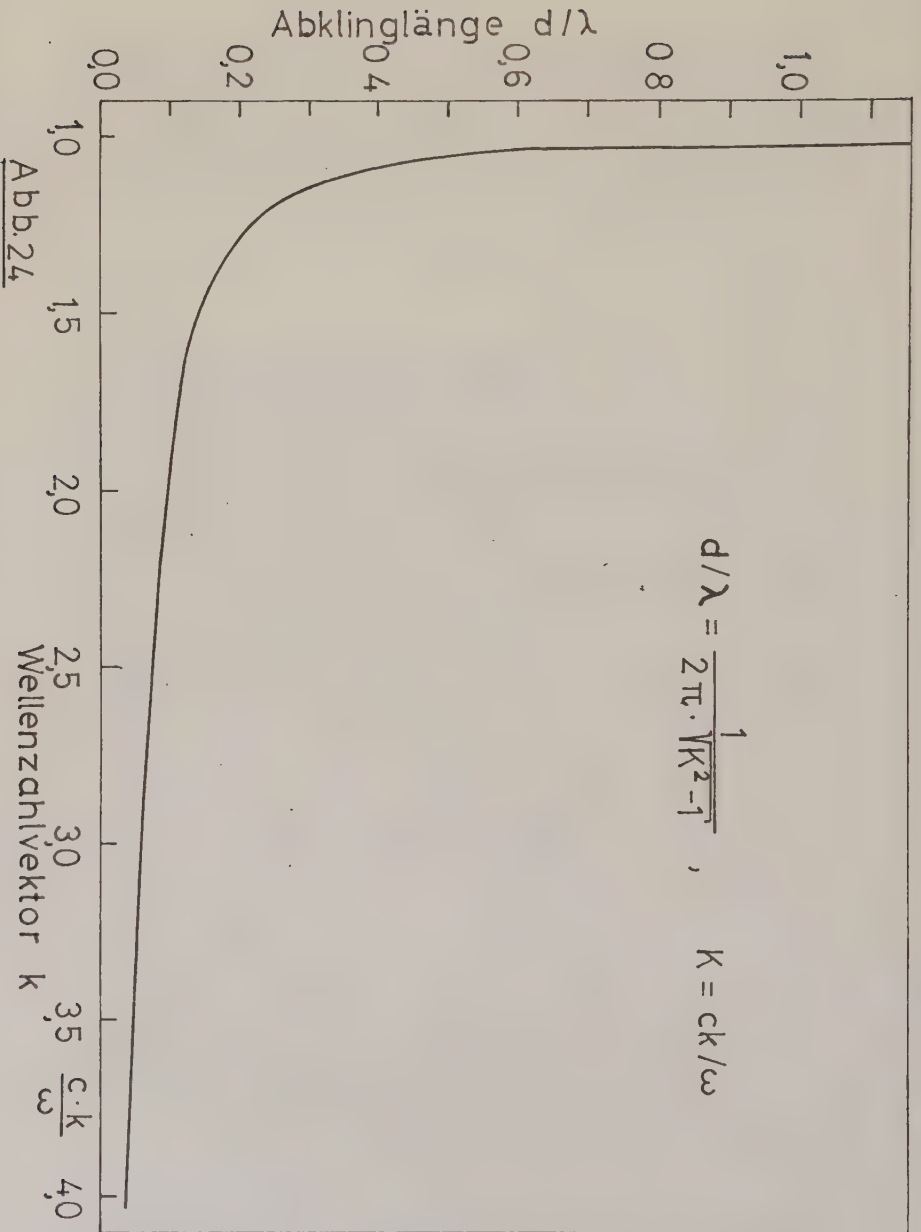


Abb. 24

Abb. 24 : Abklingkonstante der aus dem Halbzylinder austretenden quergedämpften Welle (nach(92)).

k: s. Gl. (87);

$n(\omega)$ bedeutet den Brechungsindex des Halbzylinders (2).

Nach (17) verläuft die Strahlung im Halbzylinder parallel, so daß α durch einen festen Wert gegeben ist, wenn für den Abstand des Brennpunktes vom Halbzylinder (Radius: r) die Bedingung

$$d = \frac{r}{n - 1} \quad (88)$$

eingehalten wird. Ersetzt man den Halbzylinder durch ein KRS-5 Prisma (99), so weist der Wellenvektor $\vec{k}$ bei 500 cm^{-1} und einem Öffnungswinkel von 2° eine Unschärfe von $\Delta k = 0,02 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ auf. Bei Verwendung eines kollimierenden Halbzylinders führt die Justierungsungenauigkeit des Brennpunktes von etwa 1 mm zu einer Unschärfe von $\Delta k < 0,01 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Unsicherheit von $n(\omega)$ hat einen Fehler von $k = 0,002 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ zur Folge und kann vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Frequenz von Oberflächenpolaritonen sind verschiedene Faktoren zu beachten. Die Anzeige der Spektrographen gewährleistet eine Genauigkeit von $\Delta \omega = \pm 0,35 \text{ cm}^{-1}$ die an Hand einer IUPAC-Tabelle (100) überprüft werden kann. Zum Teil können die Oberflächenpolaritonen nur bei engen Abständen zwischen Halbzylinder und Kristall nachgewiesen werden, sodaß durch Strahlungsdämpfung eine Verschiebung der Frequenzen zu niederen Werten (bis zu 2 cm^{-1}) erfolgen kann. Eine weitere Verschiebung, die sowohl positiv als auch negativ sein kann, wird durch die Unschärfe von $\vec{k}$ verursacht. Sie wirkt sich vor allem bei steilem Anstieg der Dispersionskurve in der Nähe der Lichtgeraden aus (92) und führt zu einer Ungenauigkeit von etwa 1 cm^{-1} . Die Richtung der Verschiebung hängt vom Abstand zwischen dem Kristall und dem Halbzylinder ab. Dabei ist es ausschlaggebend, ob er günstiger für die Resonanz zwischen der Totalreflexionswelle und Oberflächenpolaritonen

von kleinerem Wellenvektor ist oder solchen mit größerem. Die Eindringtiefe der Strahlung in den Kristall nimmt mit steigendem Einfallswinkel (wachsendes k) stark ab (Abb.24), sodaß die Abstände enger zu wählen sind (92). Da die Messungen bei verschiedenen Abständen vorgenommen wurden und d bis an die Grenze der Nachweisempfindlichkeit vergrößert wurde, kompensieren sich die Verschiebungen, die durch die Strahlungsdämpfung und k -Unschärfe bedingt sind, weitgehend. Eine Unsicherheit von etwa 2 cm^{-1} bleibt jedoch bestehen, da sich die Frequenz einer gemessenen Bande nicht immer definieren läßt. Eine räumliche Darstellung der Reflexion über dem (ω, k) -Diagramm (94) zeigt, daß die Profile der Banden unsymmetrisch sein können. Der Mittelpunkt der Halbwertsbreite fällt dann nicht mit dem Minimum der Absorption zusammen. Während die Frequenz des Mittelpunktes bei symmetrischen Banden genau bestimmt werden kann, läßt sich die Frequenz des Minimums bei den Banden von α -Quarz oft nur bis zu 2 cm^{-1} festlegen. In den Diagrammen wurde diese Unsicherheit gekennzeichnet.

Zur Bestimmung der Dispersionskurven von Volumenpolaritonen wird in den Spektren der Wendepunkt von Reststrahlenbanden ausgewertet. Die Unsicherheit beträgt hierbei maximal 4 cm^{-1} . Der Meßbereich im (ω, k) -Diagramm wird sowohl für die Oberflächen- als auch für die Volumenpolaritonen durch die optischen Eigenschaften des Halbzylinders eingeschränkt. Zur Messung der Oberflächenpolaritonen fand ein Halbzylinder aus KRS-5 Verwendung. Der Frequenzbereich der Durchlässigkeit beginnt für KRS-5 etwa bei 270 cm^{-1} (2), sodaß sich Dispersionszweige bei tieferen Frequenzen nicht untersuchen ließen. Die k -Werte werden nach Gl.(87) durch den Brechungsindex und den maximalen Einfallswinkel begrenzt, der durch die Bauweise der Reflexionseinheit gegeben ist. Bei der Untersuchung der Dispersion von Volumenpolaritonen standen zur Erweiterung des k -Wert-Bereichs Halbzylinder aus Ge bzw. AgCl zur Verfügung.

Die Genauigkeit der Reflexion beträgt 4%. Während die Reproduzierbarkeit der Spektren durch die Spektrographen bei $\pm 0,8\%$ liegt, wird dieser Fehler durch den Umbau der Kristall-

halterung hervorgerufen, wenn der Kristall und der Reflexions-
spiegel ausgetauscht werden.

Abweichungen, die über die hier angegebenen Fehlergrenzen
hinausgehen, rühren daher, daß die Dispersionskurven ohne
Dämpfung berechnet wurden. Bei α -Quarz ist ihr Einfluß inner-
halb des Meßbereichs gering.

III. ERGEBNISSE

1. α -Quarz

α -Quarz diente bereits sehr frühzeitig als Objekt spektroskopischer Messungen (1, 101) und gilt heute als der Kristall, dessen Polaritonen am intensivsten untersucht sind (6, 102, 103, 104, 10, 106, 107, 108, 109). Eine ausführliche Literaturübersicht enthält die Arbeit von SPITZER und KLEINMAN (6). Das komplizierte Phononenspektrum eignet sich einerseits dazu, die verschiedensten theoretischen Aussagen über Polaritonen (46, 66, 110, 111, 112, 113) und Oberflächenpolaritonen (16, 32, 89) zu prüfen, andererseits kommt die Härte des Kristalls der Technik des Infrarotexperiments bzw. die geringe Absorption im Sichtbaren der Ramanstreuung entgegen. Eine aufschlußreiche Klärung des Phononenspektrums brachten die Reflexionsmessungen im Infraroten von SPITZER und KLEINMAN (6). Jedoch traten in den Spektren dieser Autoren verschiedene Nebenmaxima an den Reststrahlenbanden auf. MERTEN (112) führte diesen Effekt auf die Richtungsdispersion der Phononen zurück, da im Experiment beträchtliche Strahldivergenz und ein endlicher Einfallswinkel vorlagen. Durch diese Klärung entfiel eine Unterscheidung zwischen Phononen erster und zweiter Ordnung. Die optischen Daten im Fernen Infraroten wurden von RUSSEL und BELL (105) gemessen. Geringe Abweichungen von (105) fanden kürzlich LOEWENSTEIN et al. (107). Diese Arbeit ist daher von Bedeutung, da in (105) einzelne Oszillatorenstärken von (6) abgeändert wurden. Frequenzen von longitudinalen optischen Phononen, die zu hoch berechnet wurden (z.B. 84, 114), finden in dieser Korrektur ihre Ursache.

In Tab.1 sind die Daten aus (6, 105, 107, 112) nach (66) zusammengefaßt. Sie befinden sich in Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Insbesondere ließen sich die zu hohen Frequenzen der longitudinalen optischen Phononen in (84) durch das Spektrum der Oberflächenpolaritonen widerlegen.

1.1. Phononpolaritonen an α -Quarz

Bei Zimmertemperatur liegt Quarz in der α -Phase vor. Eine Umwandlung in β -Quarz erfolgt erst bei 846 K (115). Zur Faktorgruppe von α -Quarz $D_3^4 (= P3_1 21)/\tau$ bzw. $D_3^6 (= P3_2 21)/\tau$ ist die Punktgruppe 32 (D_3) isomorph. Die hexagonale Elementarzelle weist eine Besetzung von 3 SiO_2 Molekülen auf. Von den 27 Freiheitsgraden der 9 Atome verteilen sich die 24 optischen Schwingungen in folgender Weise auf die Symmetrierassen (116),

$$4A_1, 4A_2, 8E,$$

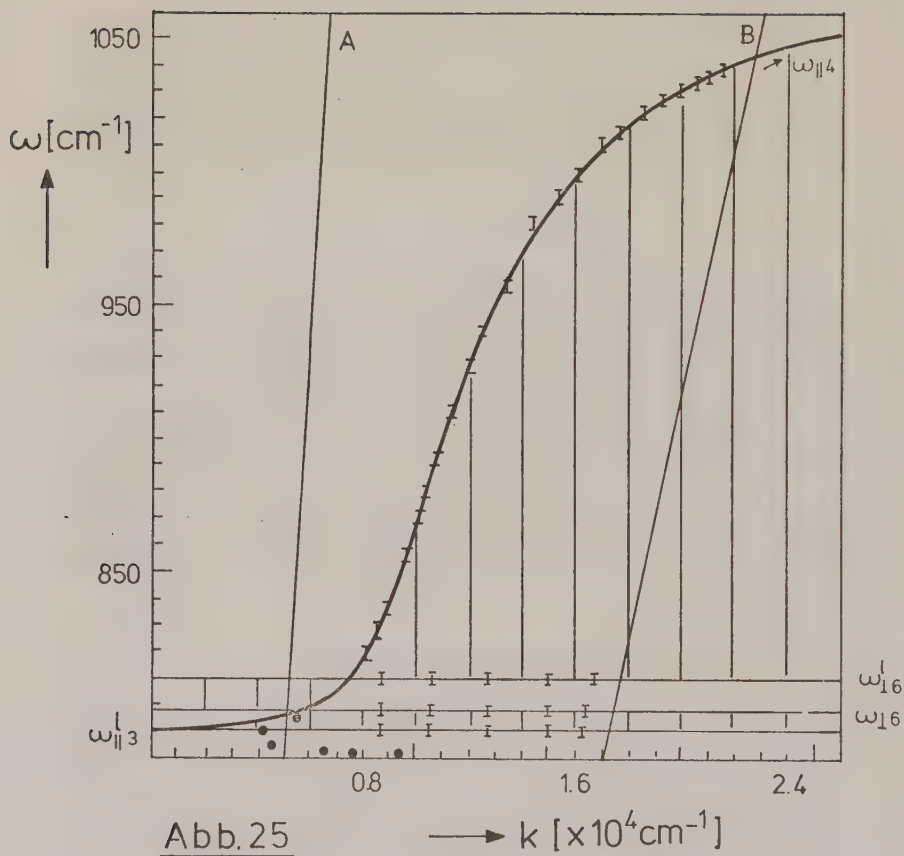
wobei die Phononen der E-Rasse zweifach entartet sind. Die Phononen der Rassen A_2 und E sind infrarotaktiv, jene der Rassen A_1 und E Raman-aktiv (117). Polaritonen der A_2 -Phononen können also in Ramanstreuung nicht beobachtet werden.

Im folgenden wird über die ATR-Messung der Dispersionskurve eines solchen außerordentlichen Polaritons berichtet (1.1.1.). In 1.1.2. schließen sich die Ergebnisse eines ordentlichen Polaritons an. Dieses ist zwar Raman-aktiv, kann aber wegen der geringen Streuintensität durch Ramanstreuung nicht gemessen werden.

1.1.1. Außerordentliche Phononpolaritonen

Die Dispersionskurven der außerordentlichen Polaritonen von α -Quarz wurden von MERTEN (113) berechnet. In (113) diente α -Quarz als Modells substanz für die erste Dispersionsberechnung von Polaritonen in einem vielatomigen anisotropen Kristall.

Der wesentliche Teil der Dispersionskurve des außerordentlichen Polaritons $\omega_{\parallel 3}^1 \rightarrow \omega_{\parallel 4}$ ist in Abb.25 dargestellt. Ihre Berechnung erfolgte nach Gl.(32) und Gl.(29). Sie ist in Übereinstimmung mit der Kurve der Wendepunkte ■ an den TH-Reststrahlenbanden in Abb.26, deren Berechnung nach Gl.(86) mit Gl.(38) durchgeführt wurde. Darüber hinaus ist in Abb.25 die



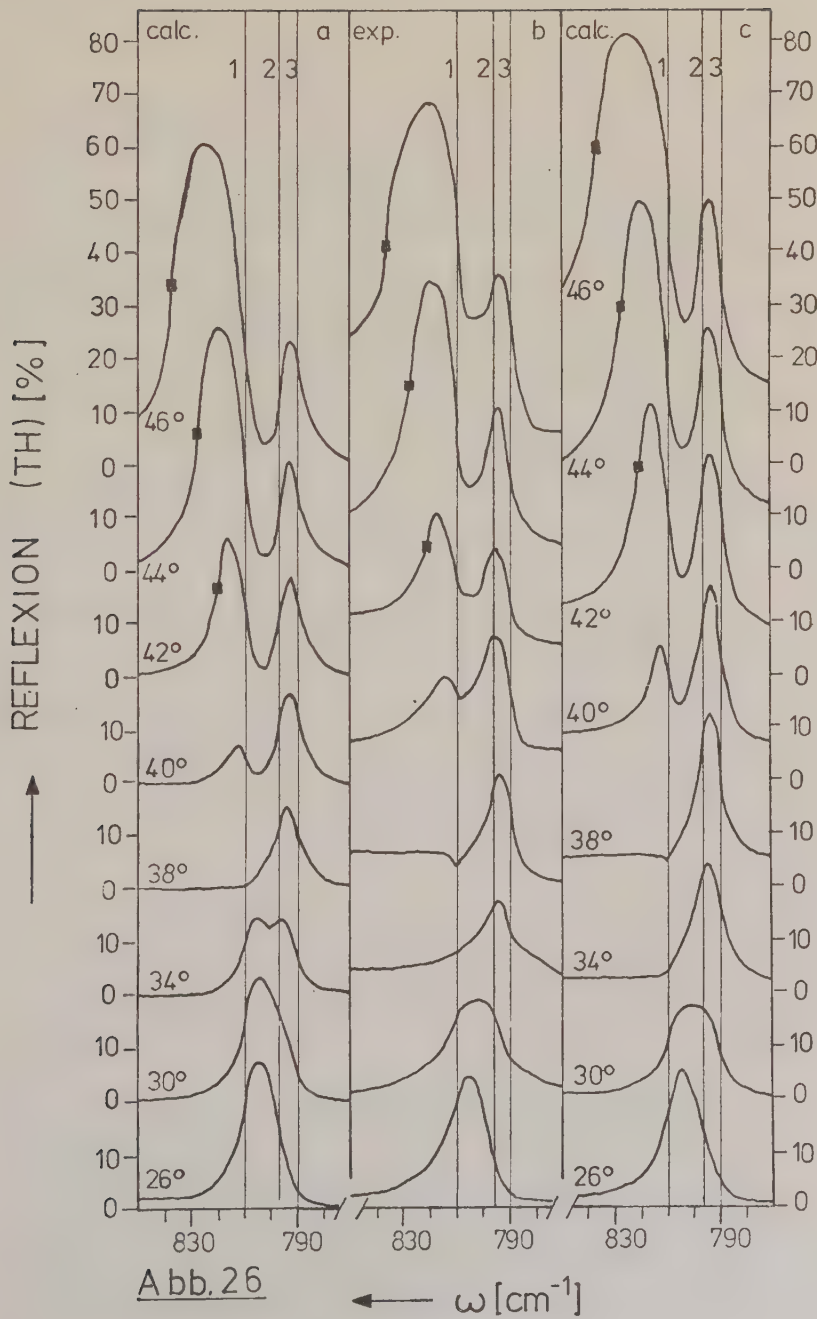


Abb. 25 : Dispersion des außerordentlichen Polaritons

$\omega_{\parallel 3}^1 \rightarrow \omega_{\parallel 4}$ und Frequenzen der Phononen $\omega_{\parallel 3}^1, \omega_{\perp 6}, \omega_{\perp 6}^1$.

- A : Dispersion des Lichts im Vakuum;
- B : Grenze des Meßbereichs für einen Halbzylinder aus Ge;
- I : Meßwerte;
- : Verlauf der Dispersionskurve mit räumlicher Dämpfung;
- ||| : Bereiche idealer TH-Reststrahlenbanden;

Abb. 26 : Gemessene und berechnete TH-Reflexion.

- a : berechnete Spektren für $d = 0 \text{ } \mu\text{m}$;
- b : gemessene Spektren (Halbzylinder : KRS-5) mit $d < 0,25 \text{ } \mu\text{m}$;
- c : berechnete Spektren für $d = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$;
- 1 : $\omega_{\perp 6}^1$; 2: $\omega_{\perp 6}$; 3: $\omega_{\parallel 3}^1$;
- : die Umkehrpunkte an TH-Reststrahlenbanden, die zur Dispersion $\omega_{\parallel 3}^1 \rightarrow \omega_{\parallel 4}$ führen.

Bei $\omega = 810 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Winkeln folgende k -Werte:

$26^\circ \rightarrow 5292 \text{ cm}^{-1}$; $30^\circ \rightarrow 6036 \text{ cm}^{-1}$; $34^\circ \rightarrow 6750 \text{ cm}^{-1}$;
 $38^\circ \rightarrow 7432 \text{ cm}^{-1}$; $40^\circ \rightarrow 7760 \text{ cm}^{-1}$; $42^\circ \rightarrow 8077 \text{ cm}^{-1}$;
 $44^\circ \rightarrow 8386 \text{ cm}^{-1}$; $46^\circ \rightarrow 8683 \text{ cm}^{-1}$;

Dispersionskurve für rein räumliche Dämpfung markiert (•), soweit sie von der ungedämpften abweicht. Ihr Umkehrpunkt bei $\omega_{\parallel 3}^1$ liegt jedoch außerhalb des experimentell untersuchten Bereichs. Die Eingabedaten der Rechnungen sind in Tab.1 aufgeführt.

Den Messungen lag die Anordnung nach Abb. 16 zugrunde, die auch zur Untersuchung von außerordentlichen Oberflächenpolaritonen dient. Die Spektren in Abb.26 geben eine räumliche Darstellung der Reflexion über dem (ω, k) -Diagramm für einen Ausschnitt der Abb.25 wieder. Sie entsprechen dort Längsschnitten, die entlang von Geraden (Gl.87) zwischen A und B liegen, während in den schraffierten Gebieten TH-Reststrahlenbanden auftreten.

Tab. 1: Eingabedaten von α -Quarz (66).

$\xi_I^\infty = 2.356$				
$\text{Re}(\omega_{I1})$	$= 128.3 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I1}/2 = 2.2 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I1}) = 129.0 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I1}/2 = 2.2 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I2})$	$= 265 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I2}/2 = 3.7 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I2}) = 270.2 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I2}/2 = 3.7 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I3})$	$= 394 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I3}/2 = 1.4 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I3}) = 402.7 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I3}/2 = 1.44 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I4})$	$= 450 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I4}/2 = 2.0 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I4}) = 509.8 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I4}/2 = 2.02 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I5})$	$= 697 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I5}/2 = 4.2 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I5}) = 699.0 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I5}/2 = 4.2 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I6})$	$= 797 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I6}/2 = 3.6 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I6}) = 809.7 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I6}/2 = 3.58 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I7})$	$= 1072 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I7}/2 = 3.8 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I7}) = 1160 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I7}/2 = 3.51 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{I8})$	$= 1163 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I8}/2 = 3.5 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{I8}) = 1237 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{I8}/2 = 3.74 \text{ cm}^{-1}$
$\xi_{II}^\infty = 2.383$				
$\text{Re}(\omega_{II1})$	$= 364 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II1}/2 = 2.55 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{II1}) = 387.9 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II1}/2 = 2.53 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{II2})$	$= 495 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II2}/2 = 2.25 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{II2}) = 547.7 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II2}/2 = 2.29 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{II3})$	$= 778 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II3}/2 = 3.9 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{II3}) = 789.8 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II3}/2 = 3.87 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Re}(\omega_{II4})$	$= 1080 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II4}/2 = 3.7 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Re}(\omega_{II4}) = 1239 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_{II4}/2 = 3.69 \text{ cm}^{-1}$

Abb.26 stellt einige Spektren dar, die mit einem Halbzylinder aus KRS-5 gemessen wurden. Die markierten Umkehrpunkte sind in Abb.25 als Meßpunkte der Dispersionskurve für $\omega < 850 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Zur Messung bei hohen k-Werten wurde ein Halbzylinder aus Ge verwendet.

Die Berechnung der Spektren in Abb.26 erfolgte für die Abstände $d=0 \text{ }\mu\text{m}$ und $d=0,25 \text{ }\mu\text{m}$, um in gemessenen Spektren den Einfluß zu erkennen, der von einem Abstand d herrührt, welcher im Experiment durch Oberflächenrauigkeit hervorgerufen wird. Der Vergleich der theoretischen und der experimentellen Spektren ergibt für die letzteren $d < 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. Im Bereich 26° bis 38° macht sich deshalb Absorption von Oberflächenpolaritonen bemerkbar (s.III.1.2.2.). Da zwischen 38° und 40° ein Stoppunkt dieser Oberflächenpolaritonen vorliegt, wird für $\alpha > 40^\circ$ die Dispersion der Umkehrpunkte dadurch nicht berührt. In Abb.9d ist der Verlauf der Dispersionskurven am Stoppunkt schematisch dargestellt.

Wie Abb.25 zeigt, stimmen die Meßpunkte der Dispersion des außerordentlichen Polaritons $\omega_{13}^1 \rightarrow \omega_{14}$ mit der berechneten Kurve im gesamten Meßbereich überein. Nachdem die optischen Konstanten von α -Quarz bekannt sind, beweist Abb.25 die Möglichkeit, Dispersionskurven von Polaritonen auch durch ATR-Messungen zu erhalten. Für die Polaritonen Raman-inaktiver Phononen wie ω_{14} ist diese Methode von besonderer Bedeutung, da bisher kein anderer experimenteller Weg bekannt ist.

Ferner können den Spektren in Abb.26 die Frequenzen der Phononen ω_{16}^1 , ω_{16}^1 , und ω_{13}^1 entnommen werden. Einige Meßpunkte sind aus Abb.26 ersichtlich. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ist es bei anisotropen Kristallen äußerst schwierig, solche Phononenfrequenzen infrarotspektroskopisch zu messen, zumal die erforderlichen orientierten dünnen Schichten nicht durch Aufdampfen hergestellt werden können. Zur Messung der Frequenz von Phononen - speziell Raman-inaktiver Phononen wie ω_{13}^1 - stellt die Methode der TH-Reflexion im Infraroten daher einen einfachen Weg dar, für den die übliche Ausrüstung eines Infrarotlabors hinreicht.

1.1.2. Ordentliche Phononpolaritonen

In (113) sind neben den Dispersionskurven der außerordentlichen auch die der ordentlichen Polaritonen für α -Quarz berechnet. Ein Teil von ihnen konnte von SCOTT, CHEESMAN und PORTO (109) durch Ramanstreuung gemessen werden. Das Polariton $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}^1$ weist jedoch unzureichende Intensität auf (9,109), um im Streuexperiment nachgewiesen werden zu können. In Abb.27 sind die ATR-Messungen der Dispersionskurve des ordentlichen Polaritons $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}^1$, sowie jene der Frequenzen von ω_{12}^1 (Raman-inaktiv), ω_{14}^1 und ω_{12}^1 enthalten. Die Berechnungen zu Abb.27 und Abb.28 erfolgten analog zu Abb.25 und Abb.26. Bei den Messungen wurden als Halbzylinder AgCl bzw. KRS-5 Kristalle verwendet, wobei die Anordnung von Abb.13 zugrunde lag, die auch zur Untersuchung von außerordentlichen Oberflächenpolaritonen dient.

In Abb.27 fallen bei ω_{15}^1 und ω_{15}^1 die Umkehrpunkte der Dispersionskurve für rein räumliche Dämpfung in den Meßbereich. In Übereinstimmung mit I.1.6. zeigen die Messungen eindeutig, daß beim Reflexionsexperiment mit $\alpha = \text{const.}$ und variierter Frequenz die Dispersionskurven für reelles k erhalten werden. Wie die Rechnungen erwarten lassen, die auf Phononpolaritonen aus (94) übertragen werden, sollten die rückläufigen Zweige bei konstanter Frequenz und variiertem Einfallswinkel gemessen werden.

Die Frequenzfolge $\omega_{12}^1 < \omega_{14}^1 < \omega_{12}^1$ entspricht schwacher Anisotropie. Der schematische Verlauf der Dispersionskurven, einschließlich jener von Oberflächenpolaritonen, ist in Abb.9c dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß bei ω_s^1 bereits für kleine k -Werte eine Einsattelung in der TH-Reststrahlenbande zu erwarten ist. Sie entspricht dem Minimum bei 509 cm^{-1} zwischen den TH-Reststrahlenbanden 7 in Abb.28. Es ist möglich, daß die Einsattelung bei 509 cm^{-1} in (6) auf diese Weise und nicht durch Richtungsdispersion (112) hervorgerufen wurde. Aus (6) ist nicht ersichtlich, ob die Spektren in TH- oder TE-Polarisation gemessen wurden, da die Apparatpolarisation eines Doppelmonochromators abhängig von der Wellenlänge ist. Bei

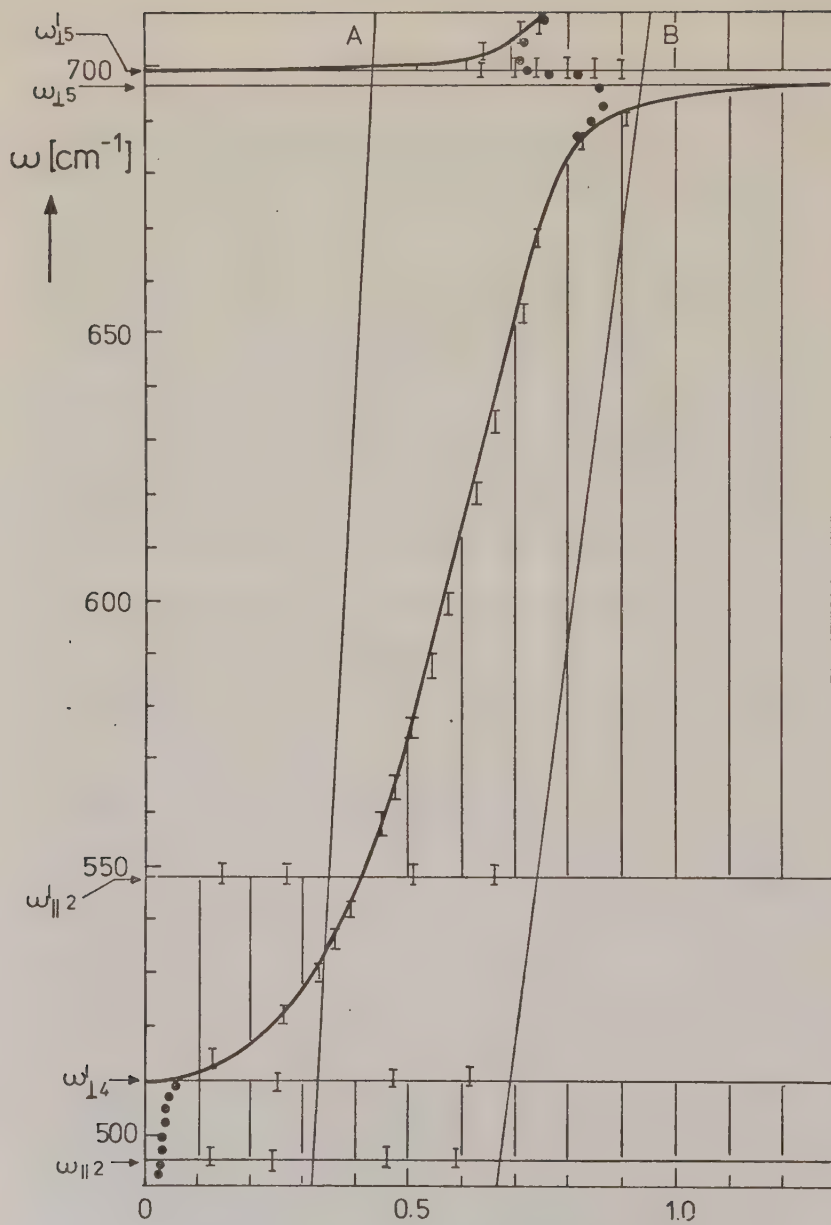


Abb.27

→ $k [\times 10^4 \text{ cm}^{-1}]$

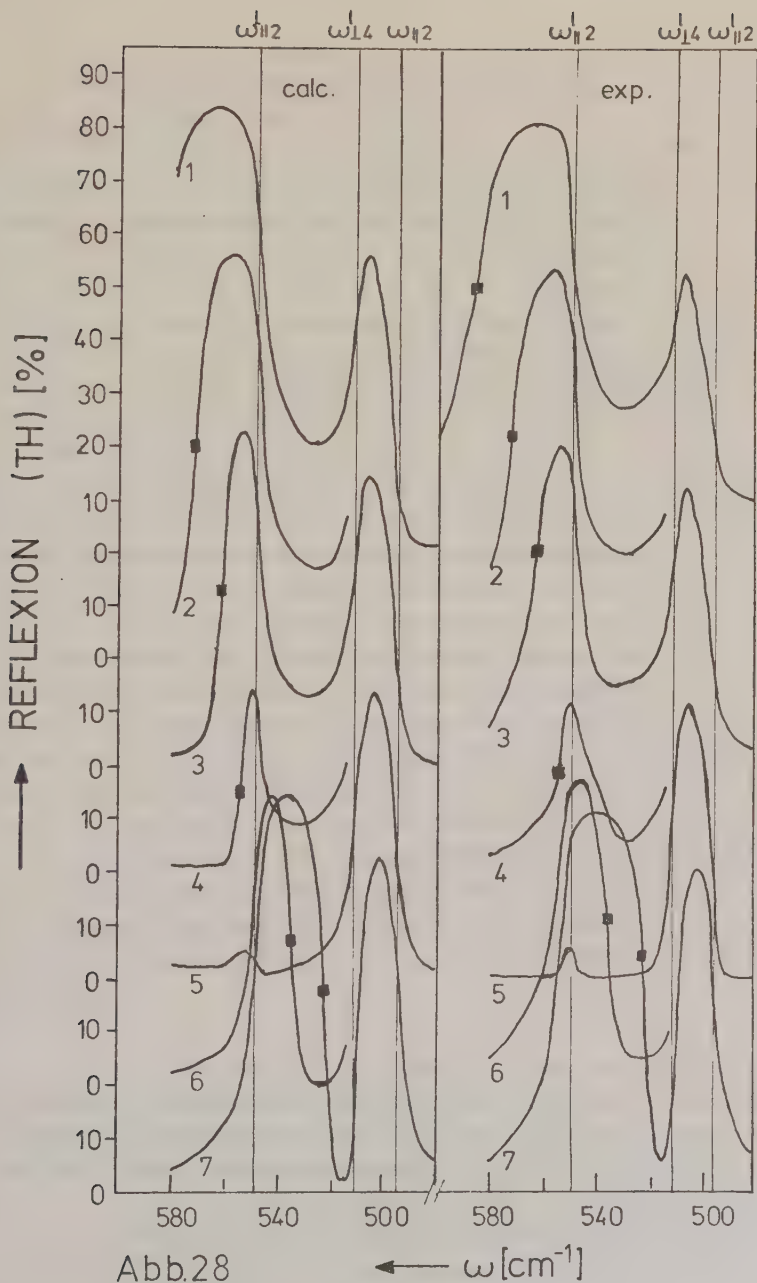


Abb. 27 : Dispersion des ordentlichen Polaritons $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}$ und Frequenzen der Phononen $\omega_{12}, \omega_{14}^1, \omega_{12}^1$.

- A : Dispersion des Lichts im Vakuum
- B : Grenze des Meßbereichs für einen Halbzylinder aus KRS-5
- I : Meßpunkte
- : Verlauf der Dispersionskurve mit räumlicher Dämpfung;
- III : Bereiche idealer TH-Reststrahlenbanden

Abb. 28 : Gemessene und berechnete TH-Reflexion,

Den berechneten Spektren ist ein Abstand von $d = 0,25 \mu\text{m}$ zugrunde gelegt.

- : Die Umkehrpunkte an TH-Reststrahlenbanden, die zur Dispersion des Polaritons $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}$ führen.
1 bis 7 bezeichnet die Einfallswinkel. Die Wellenvektoren sind für 550 cm^{-1} berechnet :
 1 : $38^\circ \rightarrow 5000 \text{ cm}^{-1}$; 2 : $36^\circ \rightarrow 4773 \text{ cm}^{-1}$;
 3 : $34^\circ \rightarrow 4541 \text{ cm}^{-1}$; 4 : $32^\circ \rightarrow 4303 \text{ cm}^{-1}$;
 5 : $30^\circ \rightarrow 4060 \text{ cm}^{-1}$; 6 : $32^\circ \rightarrow 3516 \text{ cm}^{-1}$;
 7 : $24^\circ \rightarrow 2698 \text{ cm}^{-1}$;
 1 bis 5 sind mit einem Halbzylinder aus KRS-5 gemessen, 6 und 7 mit einem Halbzylinder aus AgCl.

TH-Polarisation würde die Einsattelung durch Abb.9c, bei TE-Polarisation durch Richtungsdispersion erklärt. An einem Beckman IR9 Spektrographen hätte die experimentelle Anordnung in (6) bei 509 cm^{-1} zu TH-Polarisation geführt. Auf die Daten in Tab.1 übt dieser Effekt keinen Einfluß aus.

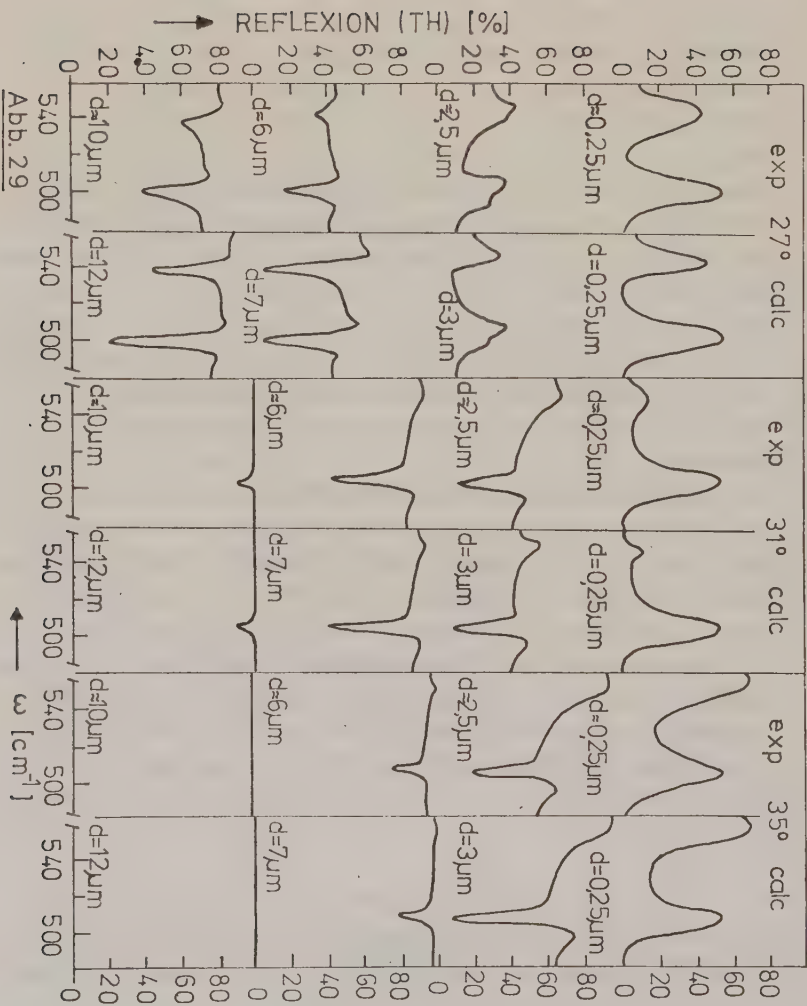
1.2. Oberflächen - Phononpolaritonen an α -Quarz

Nach Gl.(87) wächst k für steigende Einfallswinkel, während die Eindringtiefe der Totalreflexionswelle in den Kristall - bei konstantem Abstand zwischen Halbzylinder und Kristall - abnimmt (Abb.24). Um Oberflächenpolaritonen nachweisen zu können, sind deshalb für größere k -Werte kleinere Abstände erforderlich. Diese lassen sich experimentell nicht immer so wählen, daß ausschließlich Absorption von Oberflächenpolaritonen eintritt. Vielmehr erfolgt parallel Brechung der Strahlung in den Kristall und Reflexion an TH-Reststrahlenbanden. Der Übergang zwischen beiden Effekten ist in Abb.29 dargestellt. Die Spalten in Abb.29 enthalten jeweils die Spektren, die mit verschiedenen Abständen für einen Winkel gemessen und berechnet wurden. Den Messungen entspricht die Anordnung aus Abb.13, sodaß sie die Abb.27 und Abb.28 für Abstände $d < 0,25 \mu\text{m}$ ergänzen.

Während für den Abstand $d \approx 0,25 \mu\text{m}$ - wie in Abb.28 - nur TH-Reststrahlenbanden auftreten, zeigen die Spektren für $d \approx 10 \mu\text{m}$ bei $\alpha = 31^\circ$ ausschließlich Absorption von Oberflächenpolaritonen. Mit $d \approx 10 \mu\text{m}$ und $\alpha = 35^\circ$ entsteht Totalreflexion. Dazwischen liegen verschiedene Übergänge : z.B. sind bei $d \approx 2,5 \mu\text{m}$ und $\alpha = 27^\circ$ die Absorptionen durch Oberflächenpolaritonen als Schultern in den TH-Reststrahlenbanden zu erkennen. Das Oberflächenpolariton bei 540 cm^{-1} tritt in den Spektren für 31° und 35° nicht auf, da es virtuell angeregt ist. Diese Erscheinung wird in III.1.2.2. genauer betrachtet (Abb.33 und Abb.34).

Abb. 29 : Gemessene und berechnete TH-Reflexion für α -Quarz in der Anordnung nach Abb.13.

Abb.29 ergänzt bezüglich Polaritonen Abb.27 und Abb.28 sowie für Oberflächenpolaritonen die Abb.33c und Abb.34.



1.2.1. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen

Entsprechend den 8 TO-LO Aufspaltungen der ordentlichen Phononen existieren 8 Dispersionszweige der ordentlichen Oberflächenpolaritonen. Ihre nach Gl.(55) berechneten Dispersionskurven sind in Abb.30 dargestellt. Tab.2 enthält die Grenzfrequenzen der grundsätzlich regulären und reell angeregten Oberflächenpolaritonen, wobei jeweils jene ganze Wellenzahl angegeben ist, bei der kein Oberflächenpolariton mehr auftritt. Für ω_{s4} und ω_{s8} erreichen die Dispersionskurven innerhalb des Meßbereichs nicht ihren maximalen Wert. Die Abweichung der beobachteten Werte hat darin ihre Ursache.

Die Messungen wurden mit einem Halbzylinder aus KRS-5 in der Anordnung nach Abb.11 durchgeführt. SP_{11} und SP_{12} liegen außerhalb des Durchlässigkeitsbereichs von KRS-5. SP_{13} bis SP_{18} stimmen mit den theoretischen Kurven überein (Abb.30). SP_{18} konnte für große k-Werte nur bei Abständen von $d \approx 1,4 \mu m$ nachgewiesen werden. Die geringe Abweichung der Meßpunkte ist deshalb auf Frequenzverschiebung durch Strahlungsdämpfung zurückzuführen. SP_{15} zeigt nur geringe Absorption und konnte nur in einem Teil des Meßbereichs beobachtet werden. Die Messung von SP_{14} gelingt verhältnismäßig einfach. Diese Bande ist deshalb zur Überprüfung einer Meßeinrichtung sehr geeignet. Einige Spektren von SP_{15} sind in Abb.31 gezeigt. In (27) erwähnt BARKER die Messung von zwei ordentlichen Oberflächenpolaritonen von α -Quarz. Ergebnisse darüber werden in (27) nicht mitgeteilt.

Abb. 30 : Gemessene und berechnete Dispersion der ordentlichen Oberflächenpolaritonen von α -Quarz.

A : Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;

B : Grenze des Meßbereichs bei einem Halbzylinder aus KRS-5.

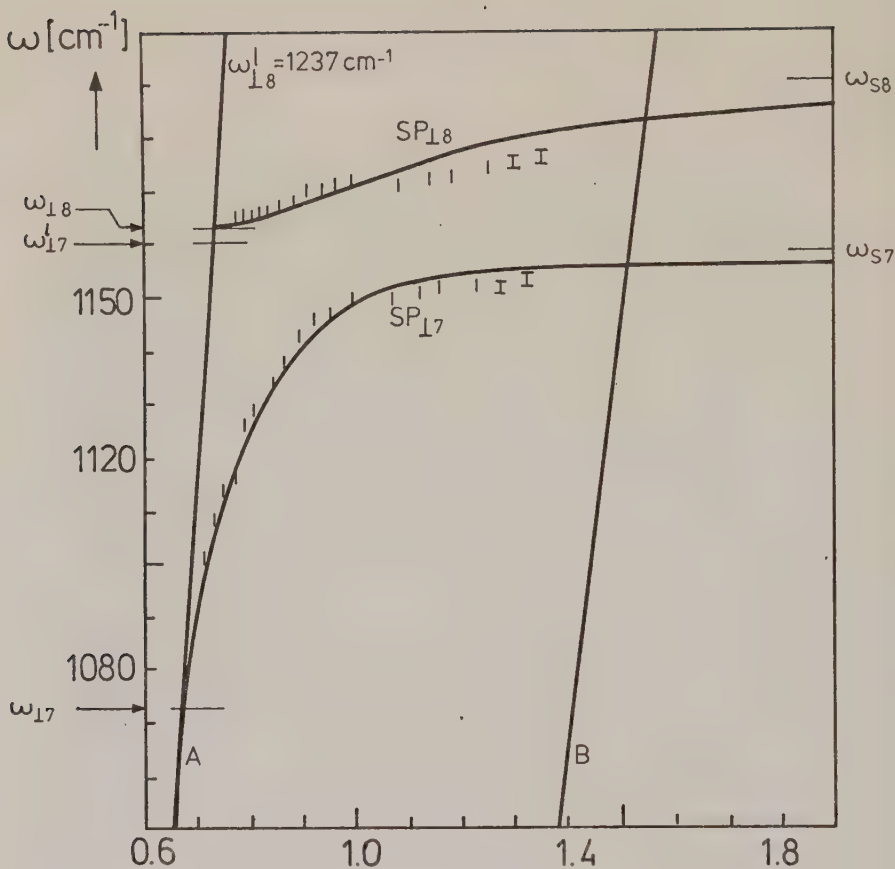


Abb. 30a

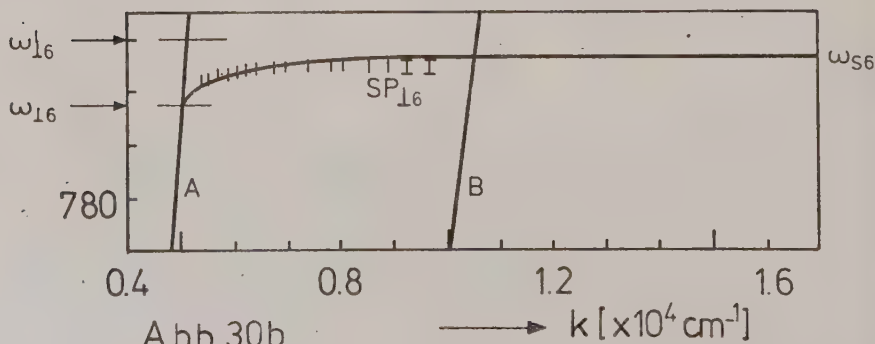


Abb. 30b

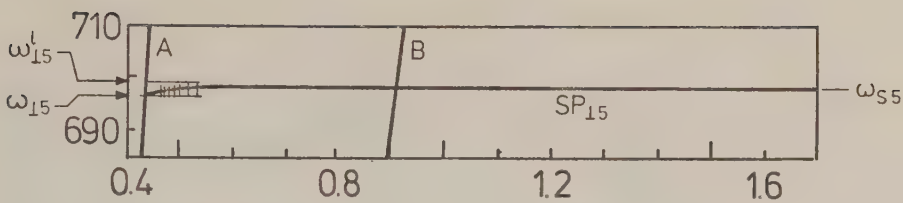


Abb. 30c

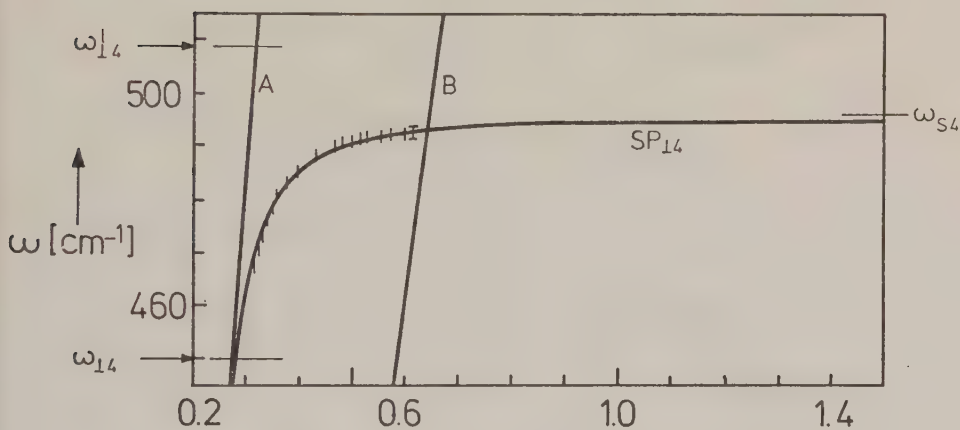


Abb. 30d

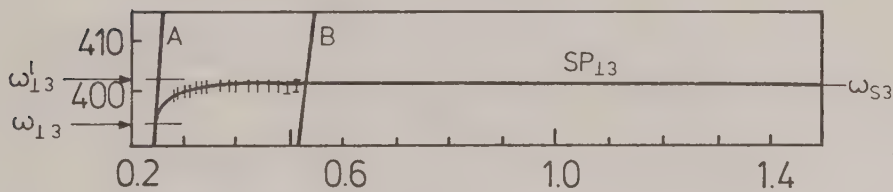


Abb. 30e

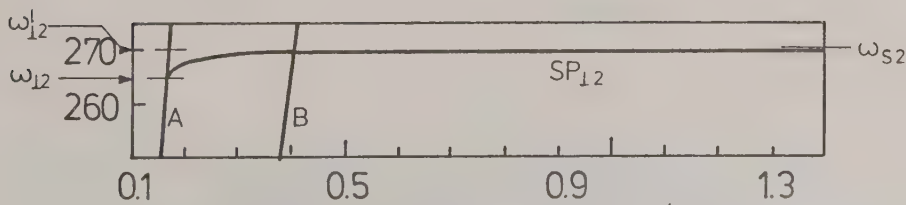
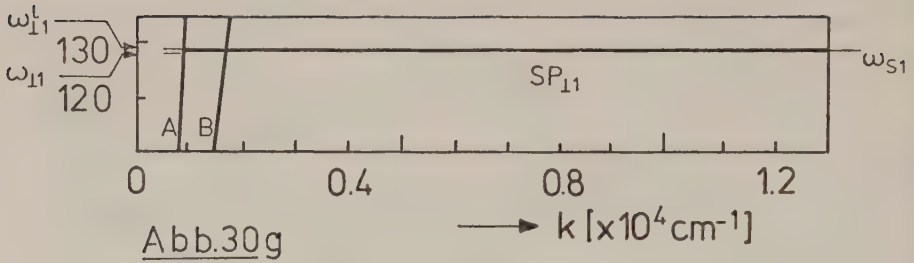


Abb. 30f

→ $k [\times 10^4 \text{ cm}^{-1}]$



Tab. 2 : Grenzfrequenzen der ordentlichen Oberflächenpolaritonen.

o.SP: ω_{s1}	
calc. [cm^{-1}]	exp. [cm^{-1}]
$\omega_{s1} = 128,88$	
$\omega_{s2} = 269,39$	
$\omega_{s3} = 401,71$	$\omega_{s3} = 401$
$\omega_{s4} = 497$	$\omega_{s4} > 492$
$\omega_{s5} = 698,54$	$\omega_{s5} = 698$
$\omega_{s6} = 806,88$	$\omega_{s6} = 804$
$\omega_{s7} = 1158$	$\omega_{s7} = 1153$
$\omega_{s8} = 1191$	$\omega_{s8} > 1175$

Abb. 31 : Spektren zu SP_{14} .

Die k -Werte sind für 500 cm^{-1} angegeben und entsprechen folgenden Einfallswinkeln :
 $3100 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 25,5^\circ$; $3400 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 27,5^\circ$;
 $3700 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 30^\circ$; $5200 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 45^\circ$;

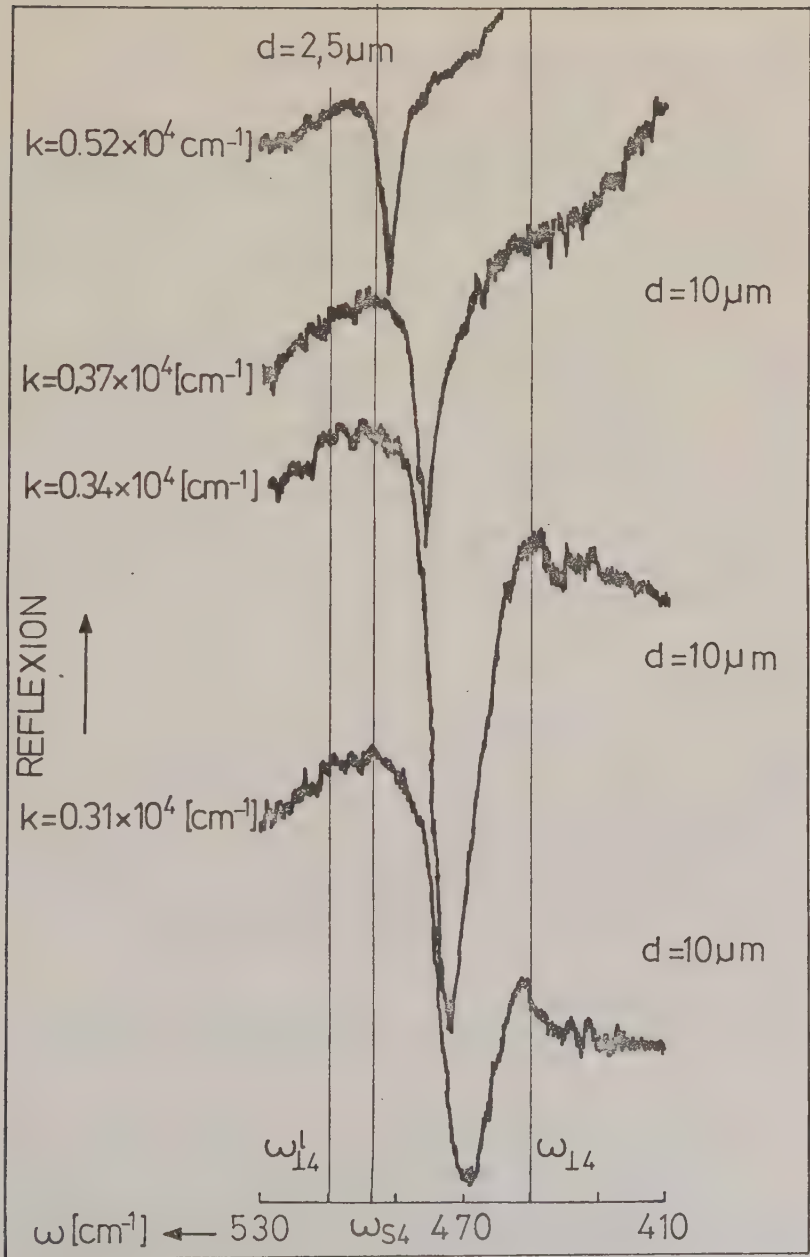


Abb.31

1.2.2. Reguläre außerordentliche Oberflächen - Phonon-polaritonen

Reguläre außerordentliche Oberflächenpolaritonen können in zwei verschiedenen Orientierungen des Kristalls gemessen werden.

Fall A : Die optische Achse verläuft parallel zur Oberfläche und parallel zum Wellenvektor $\vec{k}$. Dies entspricht der Anordnung in Abb.13.

Fall B : Die optische Achse ist senkrecht zur Oberfläche gerichtet. Der Wellenvektor $\vec{k}$ kann eine beliebige Richtung in der isotropen Oberfläche einnehmen (Abb.16). Diese Anordnung liegt Abb.16 zugrunde.

Beide Fälle führen zu verschiedenen Ergebnissen und werden im weiteren Verlauf getrennt behandelt. Die Verbindung zwischen ihnen stellen die verallgemeinerten außerordentlichen Oberflächenpolaritonen dar, die in 1.2.3. diskutiert werden.

Fall A : $\psi = 90^\circ$ mit ψ aus Abb.18; $\vec{k} \parallel \vec{c}$ ($\vec{c}$: opt.Achse);

Die erlaubten Frequenzbereiche der Oberflächenpolaritonen $SP_{\parallel 1}$ werden durch die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ bestimmt. Sie liegen innerhalb der TO-LO Aufspaltungen der außerordentlichen Phononen. Nach Tab.1 sind mindestens vier Dispersionskurven zu erwarten. Wegen des Verhaltens von $\epsilon_{\perp}(\omega)$ treten insgesamt sechs Zweige auf, da innerhalb von $\omega_{\parallel 2} - \omega_{\parallel 2}^1$ und $\omega_{\parallel 4} - \omega_{\parallel 4}^1$ jeweils zwei Dispersionskurven existieren.

a) Im Frequenzbereich $\omega_{\parallel 2} - \omega_{\parallel 2}^1$ überschneiden sich die Frequenzen der ordentlichen und außerordentlichen Phononen :

$$\omega_{\parallel 2} < \omega_{\parallel 4}^1 < \omega_{\parallel 2}^1 ,$$

$$495 \text{ cm}^{-1} < 509,8 \text{ cm}^{-1} < 547,7 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Sequenz wird auch als schwache Anisotropie bezeichnet.

net (10). Sie führt zu der schematischen Darstellung der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ in Abb.32 (Ausschnitt aus Abb.15). Außerdem enthält Abb.32 die erlaubten Dispersionszweige der Oberflächenpolaritonen, die für $\vartheta = 90^\circ (\vec{k} \parallel \vec{c})$ in Abb.9d und für $\vartheta = 0^\circ$ in Abb.9b zu finden sind.

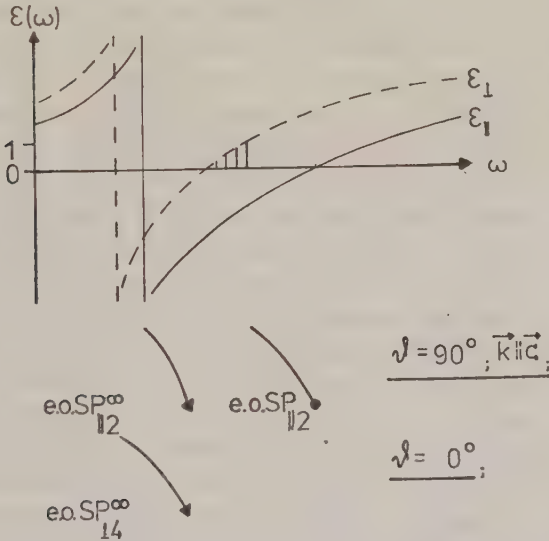


Abb. 32 : Schematische Darstellung des Verlaufs von $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ und $\epsilon_{\perp}(\omega)$ bei $\omega_{12} < \omega_{14} < \omega_{12}^1$ und des Auftretens von Oberflächenpolaritonen.

- : reell angeregte Oberflächenpolaritonen ;
- : virtuell angeregte Oberflächenpolaritonen ;
- ||| : Stoppband für $\vartheta = 90^\circ$ und $\vec{k} \parallel \vec{c}$.

Im Fall A erhält man eine Dispersionskurve von reell angeregten und eine Dispersionskurve von virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen. Die Abb.33c zeigt die gemessenen und berechneten Zweige. Die Dispersionskurve $e.o.SP_{12}$ nimmt am Schnittpunkt der Lichtgeraden A mit der Dispersionskurve des

ordentlichen Polaritons $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}$ Gl.(26) ihren Ausgang. Hier gilt $\epsilon_1 = 1$. Der Endpunkt liegt an der Kreuzung von $\omega_{14}^1 \rightarrow \omega_{15}$ mit der Frequenzgeraden des außerordentlichen longitudinalen optischen Phonons ω_{12}^1 . Wie in Abb.34 nachgewiesen ist, läßt sich die Frequenz von ω_{12}^1 durch das Verschwinden des außerordentlichen virtuell angeregten Oberflächenpolaritons e.o.SP₁₂ experimentell festlegen. Dies ist neben der in III.1.1. beschriebenen Methode eine zweite neue Möglichkeit, die Frequenz von longitudinalen optischen Phononen experimentell zu ermitteln. In Abb.34 sind Spektren für zwei verschiedene Abstände vorgelegt, um anzuzeigen, daß e.o.SP₁₂ nicht wegen unzureichender Absorption oder zu dicker Luftschicht jenseits des Stoppunkts nicht mehr auftritt. Der theoretische Stoppunkt liegt bei $k = 4050 \text{ cm}^{-1}$ und ist mit dem experimentell ermittelten ($\alpha = 30^\circ$) in völliger Übereinstimmung.

Die Abweichung des gemessenen Wertes $\Delta \omega_{12}^1 \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ von der Frequenz, die in Tab. 1 angegeben ist, bewegt sich innerhalb der Genauigkeit der Eingabedaten. Es sei angemerkt, daß in (6) diese Daten in μm ausgedrückt sind und die $1/10$ Werte in Tab.1 durch die Umrechnung in cm^{-1} hervorgerufen wurden. Die Dispersionskurve des außerordentlichen reell angeregten Oberflächenpolaritons e.o.SP₁₂[∞] konnte im gesamten Meßbereich im Einklang mit der Theorie beobachtet werden. Ihr Anfangspunkt wird durch die Bedingung $\epsilon_{11} < 0$ und $k > \omega/c$ festgelegt. Für $k \rightarrow \infty$ nähert sie sich asymptotisch der Frequenz des zugehörigen Oberflächenphonons, während für e.o.SP₁₂ eine solche

Abb. 33 Gemessene und berechnete Dispersion der außerordentlichen Oberflächenpolaritonen von α -Quarz bei $\nu = 90^\circ$ und $\vec{k} \parallel \vec{c}$.

- A : Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;
- B : Grenze des Meßbereichs bei einem Halbzylinder aus KRS-5;
- o.BP : Dispersion der ordentlichen Polaritonen;

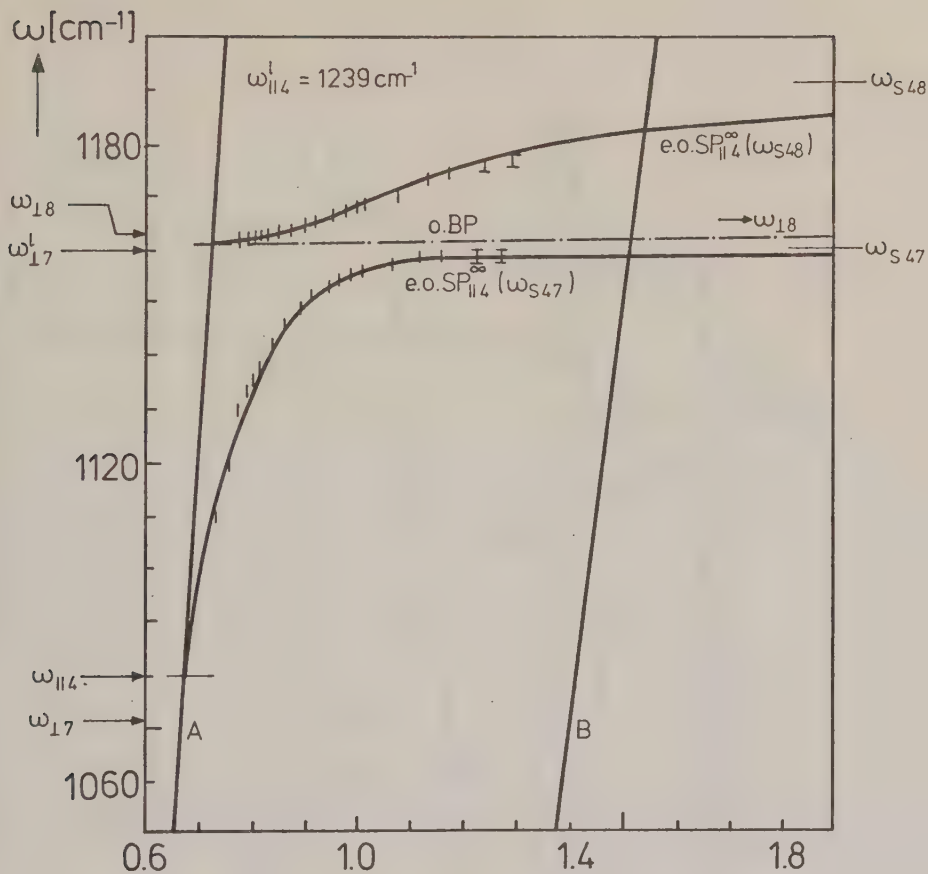


Abb. 33a

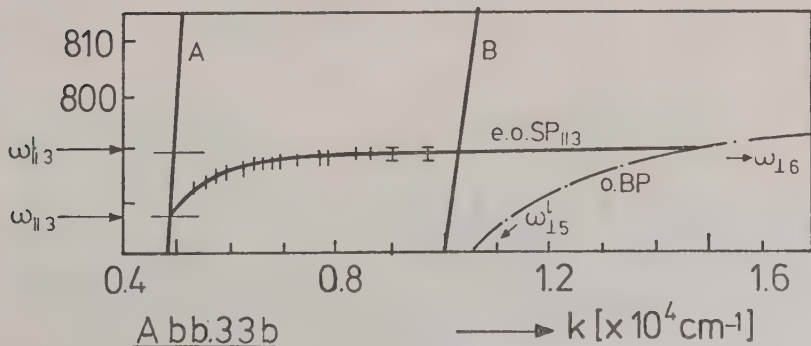
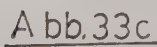


Abb. 33b



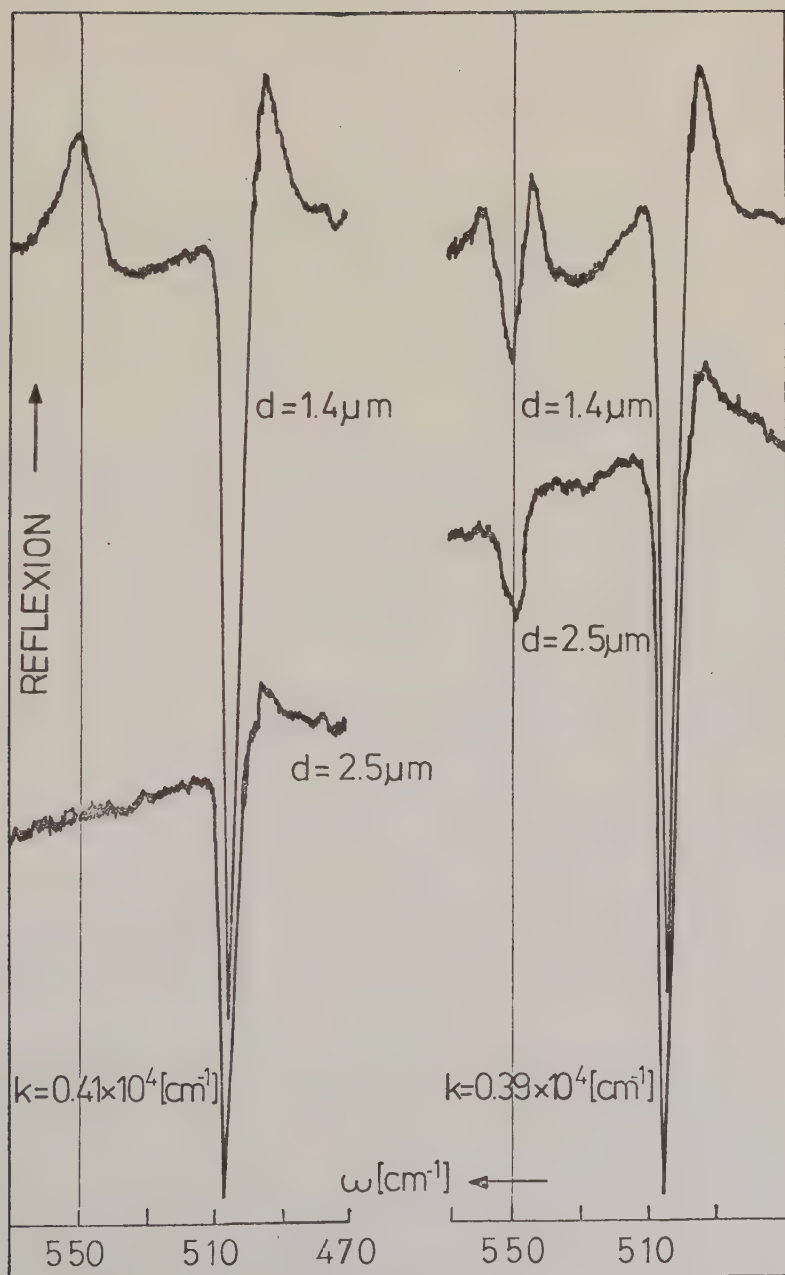


Abb.34

Abb. 34 Der Stoppunkt des virtuell angeregten Oberflächenpolaritons e.o.SP_{||2}.

Bei $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$ tritt e.o.SP_{||2}, bei $\approx 510 \text{ cm}^{-1}$ e.o.SP_{||2}[∞] auf. Die k-Werte gelten für 550 cm^{-1} (Halbzylinder: KRS-5). Sie entsprechen den Einfallswinkeln : $0,39 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \alpha = 29^\circ$, $0,41 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \alpha = 30^\circ 30'$. Normierte Spektren von e.o.SP_{||2} und e.o.SP_{||2}[∞] sind in Abb.29 enthalten. Der Stoppunkt von e.o.SP_{||2} liegt bei 4050 cm^{-1} (30°). (vgl. Abb.28)

Elementaranregung nicht existiert. Die Grenzfrequenz von e.o.SP_{||2}[∞] ist in Tab.3 enthalten. Zu e.o.SP_{||2} und e.o.SP_{||2}[∞] zeigt Abb.29 weitere gemessene und nach Gl.(93) berechnete Spektren.

b) Im Frequenzbereich $\omega_{||4} - \omega_{||4}^1$ überschneiden sich die Frequenzen der ordentlichen und außerordentlichen Phononen :

$$\omega_{17} < \omega_{||4} < \omega_{17}^1 < \omega_{18} < \omega_{18}^1 < \omega_{||4}^1,$$

$$1072 \text{ cm}^{-1} < 1080 \text{ cm}^{-1} < 1160 \text{ cm}^{-1} < 1163 \text{ cm}^{-1} < 1237 \text{ cm}^{-1} < 1239 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Verlauf von $\epsilon_{||}$ und $\epsilon_{\perp}$ ist in Abb.35 (Ausschnitt aus Abb.15) schematisch dargestellt.

Man erhält zwei Dispersionskurven. Der Verlauf von e.o.SP_{||4}[∞] (ω_{s47}) und e.o.SP_{||4}[∞] (ω_{s48}) ist in Abb.34a gezeigt. e.o.SP_{||4}[∞] (ω_{s47}) beginnt am Schnittpunkt der Lichtgeraden A mit der Frequenz von $\omega_{||4}$. Die Grenzfrequenz wird durch Gl.(62) bestimmt. e.o.SP_{||4}[∞] (ω_{s48}) nimmt seinen Ausgang am Schnittpunkt der Lichtgeraden A mit der Dispersionskurve der ordentlichen Polaritonen ($\epsilon_{\perp} = 1$). Die Oberflächenpolaritonen dieser Dispersionskurve sind zunächst virtuell angeregt und gehen bei der Frequenz von ω_{18} in reell angeregte über, deren Grenzfrequenz wiederum durch Gl.(62) festgelegt wird. Zwischen 1237 cm^{-1} und 1239 cm^{-1} könnte wegen $\epsilon_{||} < 0$ zwar prinzipiell noch ein Dispersionszweig virtuell angeregter Oberflächenpolaritonen e.o.SP_{||4} auftreten, doch in diesem Bereich erfüllt $\epsilon_{\perp}(\omega)$ die Bedingun-

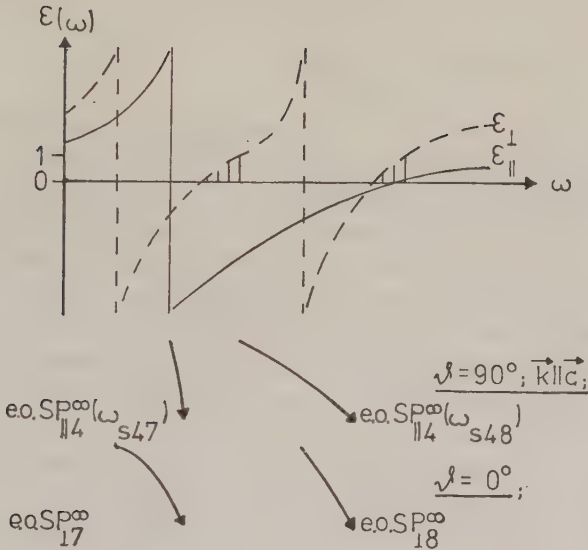


Abb. 35 Schematische Darstellung des Verlaufs von $\epsilon_{\perp}(\omega)$ und $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ bei $\omega_{17} < \omega_{||4} < \omega_{17}^1 < \omega_{18} < \omega_{18}^1 < \omega_{||4}^1$ und des Auftretens von Oberflächenpolaritonen.

$\rightarrow$: reell angeregte Oberflächenpolaritonen;
 $||$: Stoppband für $\varphi = 90^\circ$ und $\vec{k}||\vec{c}$;

gen eines Stoppbandes : $0 < \epsilon_{\perp}(\omega) < 1$. Zur Erklärung der Dispersionszweige nach Abb.9 ist eine Kombination von Abb.9b und Abb.9c erforderlich.

Von den sechs erwarteten Dispersionszweigen existieren drei für $k \rightarrow \infty$, während die drei übrigen mit virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen verbunden sind. Abb.34 zeigt die Übereinstimmung der nach Gl.(60) berechneten Dispersionskurven mit den Messungen. Es konnten alle Zweige beobachtet werden. Die Stoppunkte von $eo.SP_{||1}$ und $eo.SP_{||3}$ liegen außerhalb des Meßbereichs der k -Werte. Die bereits erreichten Frequenzen dieser Zweige, die in Tab.3 aufgeführt sind, bestätigen

die Eingangsdaten für $\omega_{\parallel 1}^1$ und $\omega_{\parallel 3}^1$.

Fall B : $\vartheta = 0^\circ$ mit ϑ aus Abb.18;

Zu der Anordnung in Abb. 16 werden die Dispersionskurven ebenfalls nach Gl.(60) berechnet, wenn $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ ausgetauscht sind. Die Dispersion der außerordentlichen Polaritonen folgt aus Gl.(32). Wie aus Abb.36 hervorgeht, erhält man drei Dispersionszweige reell angeregter Oberflächenpolaritonen und fünf Dispersionszweige virtuell angeregter. Die Frequenzen der drei Oberflächenphononen sind in Tab.3 enthalten. Von den virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen liegen zwei Dispersionskurven außerhalb des Beobachtungsbereichs. Im Einklang mit der Theorie konnten die erwarteten Oberflächenpolaritonen auch nachgewiesen werden. Die Stoppunkte der drei beobachtbaren virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen liegen innerhalb des Meßbereichs. e.o.SP₁₃ und e.o.SP₁₅ bestätigen zwar die Eingangsdaten für ω_{13}^1 und ω_{15}^1 , lassen sich wegen unzulänglicher Absorption jedoch nicht bis zu den Stoppunkten verfolgen. In der Nähe des Stoppunkts nimmt die Absorption stark ab, sodaß zum Nachweis der Oberflächenpolaritonen kleinste Abstände zu verwenden sind. Abb. 37 zeigt, daß in dem Fall bereits Brechung der Strahlung in den Kristall erfolgt und TH-Reststrahlenbanden auftreten. Eine genaue experimentelle Bestimmung des k-Wertes, an dem der Stoppunkt von e.o.SP₁₆ liegt, wird durch das Erscheinen der TH-Reststrahlenbanden erschwert (Abb.37). Der theoretische Wert des Stoppunkts liegt bei $k = 7490 \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz des ordentlichen longitudinalen optischen Phonons ω_{16}^1 wird durch die Messungen eindeutig bestätigt. Einige Spektren in der Nähe des Stoppunkts sind in Abb.37 und Abb.38 abgebildet, wobei in Abb.37 gemessene Spektren und in Abb.38 die Vergleiche von berechneten und normierten gemessenen Spektren zu sehen sind. Analog zu Abb.29 ist die Überlagerung der durch Polaritonen und Oberflächenpolaritonen hervorgerufenen Effekte zu beobachten.

Die Spektren zeigen durch den Vergleich mit Abb.26 eindeutig, daß für e.o.SP₁₆ tatsächlich ein Stoppunkt vorliegt, da

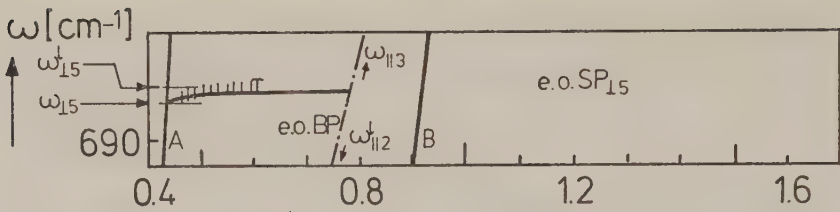


Abb.36c

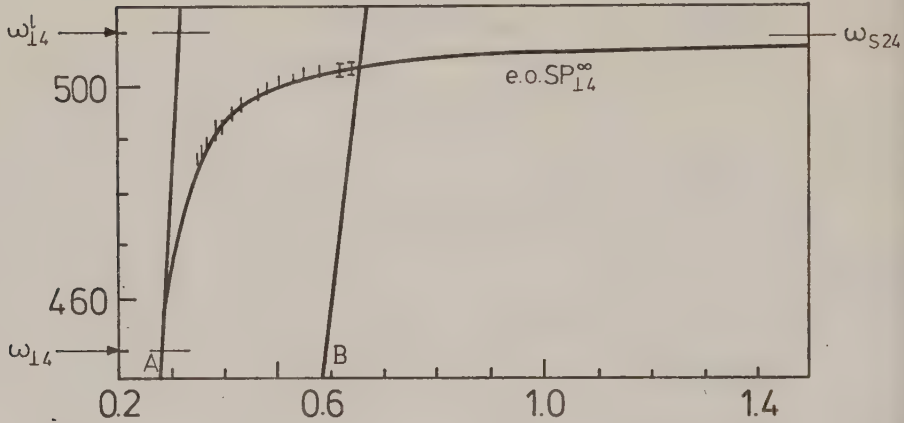


Abb.36d

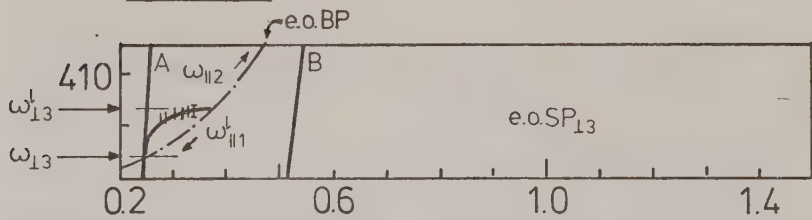


Abb.36e

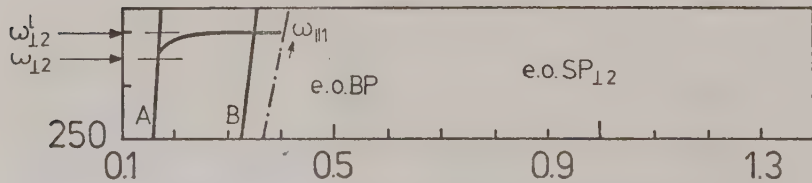


Abb.36f

→ k [x 10⁴ cm⁻¹]

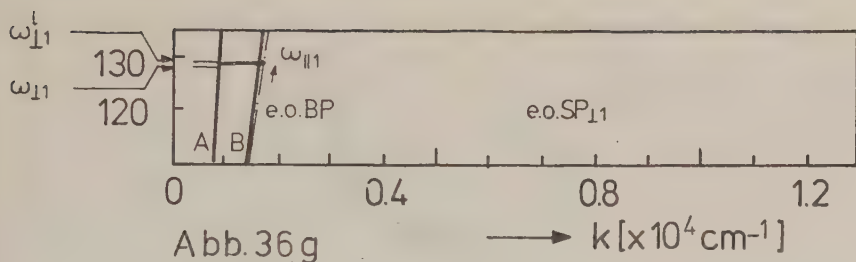


Abb. 36 : Gemessene und berechnete Dispersion der außerordentlichen Oberflächenpolaritonen von α -Quarz bei $\chi = 0^\circ$.

A: Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;
 B: Grenze des Meßbereichs bei einem Halbzylinder aus KRS-5;
 e.o.BP : Dispersion der außerordentlichen Polari-
 tonen;

Abb. 37 : Der Stoppunkt des virtuell angeregten Oberflächenpolaritons e.o.SP₁₆.

Den Winkeln entsprechen bei 810 cm^{-1} (Halbzylinder :KRS-5) die k-Werte : $35^\circ \rightarrow 6924 \text{ cm}^{-1}$;
 $36^\circ \rightarrow 7104 \text{ cm}^{-1}$; $37^\circ \rightarrow 7264 \text{ cm}^{-1}$; $38^\circ 30' \rightarrow 7524 \text{ cm}^{-1}$;
 $44^\circ \rightarrow 8386 \text{ cm}^{-1}$;
 Der Stoppunkt von e.o.SP₁₆ liegt bei 7490 cm^{-1}
 ($38^\circ 20'$). (vgl. Abb. 26);

Abb. 38 : Gemessene und berechnete TH-Reflexion bei verschiedenen Abständen zwischen Kristall und Halbzylinder KRS-5.

1: ω_{16}^1 ; 2: ω_{16} ; 3: $\omega_{||3}^1$;
 Bei $\omega = 810 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Winkeln folgende
 k-Werte: $35^\circ \rightarrow 6924 \text{ cm}^{-1}$; $37^\circ \rightarrow 7264 \text{ cm}^{-1}$;
 $39^\circ \rightarrow 7597 \text{ cm}^{-1}$; $41^\circ \rightarrow 7920 \text{ cm}^{-1}$;

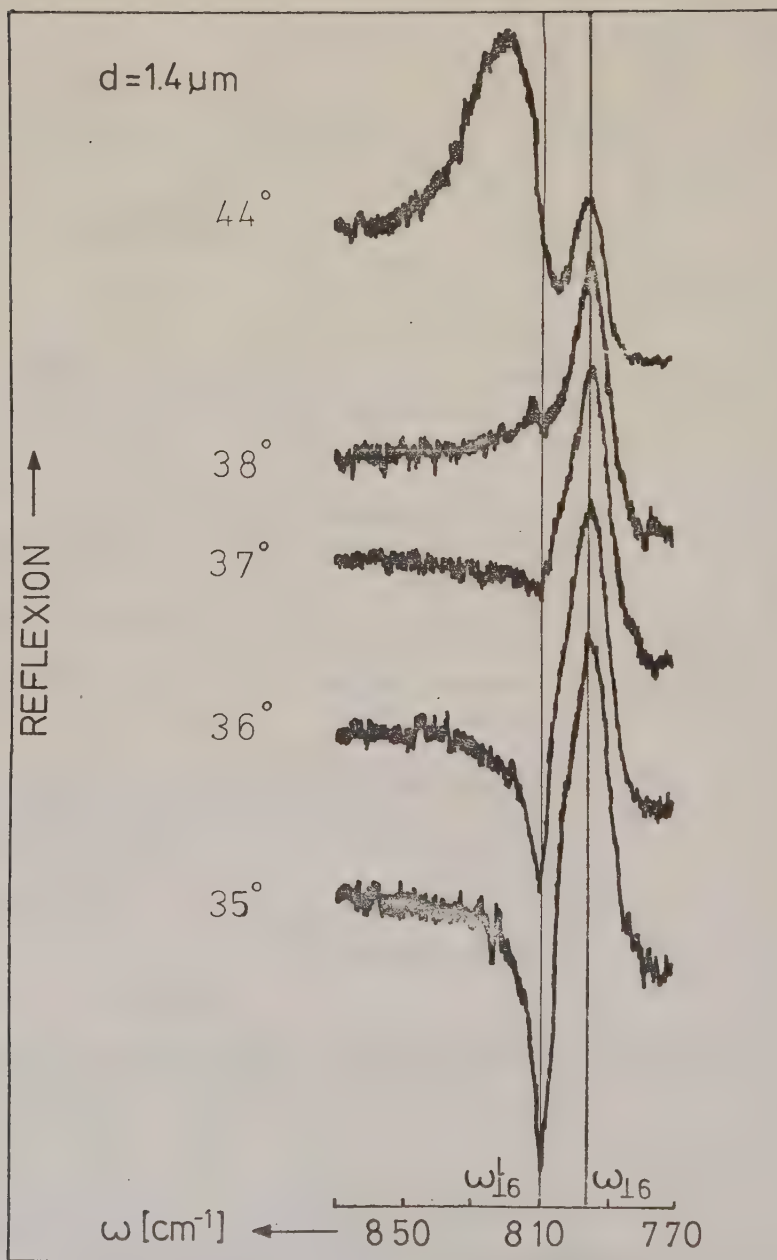
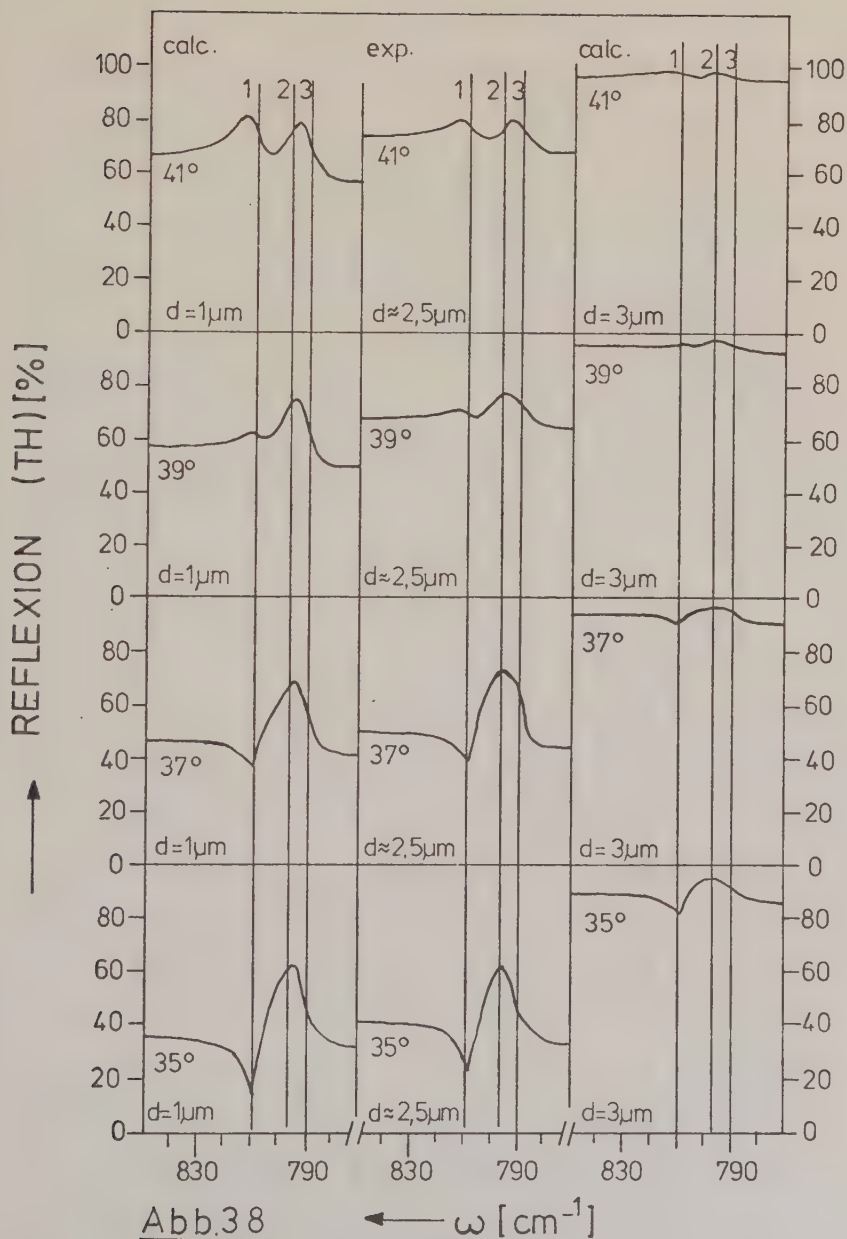


Abb. 37



Tab. 3 Grenzfrequenzen der außerordentlichen Oberflächenpolaritonen.

e.o. $SP^\infty : \omega_{Si}^j$			
calc. [cm^{-1}]	e.o. $SP_{II}^\infty : \exp. [cm^{-1}]$	e.o. $SP_i^\infty (45^\circ) : \exp. [cm^{-1}]$	e.o. $SP_{II}^\infty : \exp. [cm^{-1}]$
$\omega_{S24} = 509$	$\omega_{S24} > 503$	$\omega_{S24} > 505$	$\omega_{S24} = 509$
$\omega_{S47} = 1160$	$\omega_{S47} = 1157$	$\omega_{S47} = 1157$	$\omega_{S47} = 1159$
$\omega_{S48} = 1192$	$\omega_{S48} > 1176$	$\omega_{S48} = 1176$	$\omega_{S48} > 1178$

in Abb.26 die Messungen und Berechnungen für direkten Kontakt von Halbzylinder und α -Quarz Kristall durchgeführt wurden, und dies ein Auftreten von Oberflächenpolaritonen ausschließt.

Außer in (32) für α -Quarz wurde bisher nur in (118) von der experimentellen Beobachtung eines Stoppunkts an MgF_2 berichtet. Allerdings sind in (118) keine Spektren bei k -Werten in der Nähe des Stoppunkts enthalten. Die Autoren interpretieren Stoppunkte als singuläre Punkte und beschreiben die Spektren vermeintlicher Oberflächenpolaritonen jenseits des Stoppunkts als verbreitert. In (31) werden diese verbreiterten Banden nicht mehr erwähnt. Wie die Spektren in Abb. 26 und Abb.38 zeigen, sind solche Verbreiterungen Minima zwischen TH-kestrahlenbanden zuzuschreiben. Der mathematische Beweis, daß Oberflächenpolaritonen jenseits des Stoppunkts nicht auftreten können, wurde von BORSTEL (88) durchgeführt.

Die Aussagekraft des Spektrums der Oberflächenpolaritonen in Bezug auf die Zuordnung von Phononen geht bereits aus den differenzierten Spektren des Falls A ($\lambda = 90^\circ$; $\vec{k} \parallel \vec{c}$) hervor. Eine andere Lage der Phononenfrequenzen verändert z.B. das Spektrenbild in Abb.32 und Abb.35 entscheidend. Die Zuordnung von Phononen wird ferner dadurch gesichert, daß die Spektren für $\lambda = 90^\circ$ mit den abweichenden Spektren für $\lambda = 0^\circ$ konsistent sein müssen: z.B. wird nach Abb.35 ein Dispersionszweig $\text{e.o.SP}_{\perp 7}^\infty$ erwartet, dessen Oberflächenpolaritonen anfangs virtuell und für Frequenzen, die höher als ω_{14} liegen, reell angeregt sind. Nach Gl.(62) sollte die Grenzfrequenz mit der von $\text{e.o.SP}_{\parallel 4}^\infty$ (ω_{s47}) übereinstimmen. Diese Forderung gilt auch für die Grenzfrequenzen von $\text{e.o.SP}_{\perp 8}^\infty$ und $\text{e.o.SP}_{\parallel 4}^\infty$ (ω_{s48}). Entsprechend Abb.32 erwartet man für $\lambda = 0^\circ$ einen zweiten Dispersionszweig $\text{e.o.SP}_{\perp 4}^\infty$, der teils virtuell, teils reell angeregten Oberflächenpolaritonen entspricht und dessen Grenzfrequenz mit der von $\text{e.o.SP}_{\parallel 2}^\infty$ identisch sein sollte. Darüber hinaus dürfte ω_{12} keinen Einfluß auf diese Dispersion ausüben. Diese theoretischen Voraussagen wurden, wie Abb.34 und Abb.36 zeigen, durch das Experiment bestätigt. Das Auftreten

ähnlicher Fälle bei anderen Kristallen kann also schlüssig interpretiert werden.

Neben der Bestätigung theoretischer Voraussagen geben die Messungen an α -Quarz auch Aufschluß über die Eingangsdaten. In (84) wird auf Grund der Abänderung einzelner Oszillatorstärken von SPITZER und KLEINMAN (6) in (105) für $\omega_{||1}^1$ die Frequenz $395,7 \text{ cm}^{-1}$ und für ω_{13}^1 die Frequenz 405 cm^{-1} berechnet. Die Lage von $\omega_{||1}^1$ in (84) führt im Gegensatz zu den in Abb.33 und Abb.36 aufgeführten Messungen zu einem veränderten Spektrum der Oberflächenpolaritonen. In Abb.36 wird die Frequenz des Stoppunkts von e.o.SP₁₃ zu 405 cm^{-1} verschoben. Außerdem tritt ein Dispersionszweig e.o.SP₁₃[∞] auf, da in (84) $\omega_{||1}^1$ innerhalb der TO-LO Aufspaltung $\omega_{13}^1 - \omega_{13}^1$ liegt. Es ergibt sich also ein zu Abb.32 analoges Bild der Oberflächenpolaritonen, das durch den Übergang von starker zu schwacher Anisotropie und der damit verbundenen Änderung der Dielektrizitätskonstanten hervorgerufen wird. Die schematische Darstellung der Abb.32 kann nach Vertauschen von ϵ_1 und $\epsilon_{||}$ unmittelbar auf die in (84) bei $\omega_{13}^1 - \omega_{13}^1$ geforderten Oberflächenpolaritonen angewandt werden. Wie für e.o.SP_{||2}[∞] und e.o.SP₁₄[∞] tatsächlich beobachtet wurde, folgt aus der geforderten Existenz von e.o.SP₁₃[∞] an Stelle von e.o.SP_{||1} ein Dispersionszweig e.o.SP_{||1}[∞] mit gleicher Grenzfrequenz wie e.o.SP₁₃[∞]. Jedoch sind die höchsten beobachteten Frequenzen von e.o.SP_{||1} im Widerspruch hierzu. Gemessen an den berechneten Frequenzen liegen sie um mindestens 6 cm^{-1} zu tief. Diese Abweichung übersteigt eindeutig die Meßunsicherheit. Außerdem zeigten die Messungen keinerlei Andeutung von e.o.SP₁₃[∞], obwohl SP₁₅ und e.o.SP₁₅[∞] bei einer TO-LO-Aufspaltung von 2 cm^{-1} gemessen werden konnten. Die in (84) berechneten Dispersionskurven e.o.SP₁₃, e.o.SP₁₃[∞] und e.o.SP_{||1}[∞] würden also ein viel komplexeres Verhalten der Oberflächenpolaritonen hervorrufen als es in der Realität beobachtet wird. Die gemessenen Werte zeigen daher, daß die Frequenz von $\omega_{||1}^1$ tiefer liegt als die Frequenz von ω_{13}^1 . Die Werte in Tab.1 stimmen mit diesem Verhalten überein.

1.2.3. Verallgemeinerte außerordentliche Oberflächen - Phononpolaritonen

In der Anordnung nach Abb.18 erhält man verallgemeinerte außerordentliche Oberflächenpolaritonen, deren Dispersionszweige nur in bestimmten Bereichen des Winkels ϑ auftreten. Tab.4 enthält diese Bereiche für α -Quarz sowie den Übergang zu 0° und 90° für e.o.SP₁₁^(∞) bzw. e.o.SP₁₁^(∞).

Tab.4 Bereiche von ϑ für verallgemeinerte Oberflächenpolaritonen ($k_y = 0$).

$\vartheta = 0^\circ$	$\alpha < \vartheta < \beta$	$\vartheta = 90^\circ$
e.o.SP ₁₁	e.o.SP ₁ ($0^\circ - 62^\circ$)	
e.o.SP ₁₂	e.o.SP ₂ ($0^\circ - 65^\circ$)	
	e.o.SP ₃ ($15^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₁
e.o.SP ₁₃	e.o.SP ₄ ($0^\circ - 47^\circ$)	
e.o.SP ₁₄ [∞]	e.o.SP ₅ [∞] ($0^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₂ [∞]
	e.o.SP ₆ ($58^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₂
e.o.SP ₁₅	e.o.SP ₇ ($0^\circ - 55^\circ$)	
	e.o.SP ₈ ($20^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₃
e.o.SP ₁₆	e.o.SP ₉ ($0^\circ - 47^\circ$)	
e.o.SP ₁₇ [∞]	e.o.SP ₁₀ [∞] ($0^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₄ [∞] (ω_{s47})
e.o.SP ₁₈ [∞]	e.o.SP ₁₁ [∞] ($0^\circ - 90^\circ$)	e.o.SP ₁₄ [∞] (ω_{s48})

α und β sind die Grenzwinkel für ϑ .

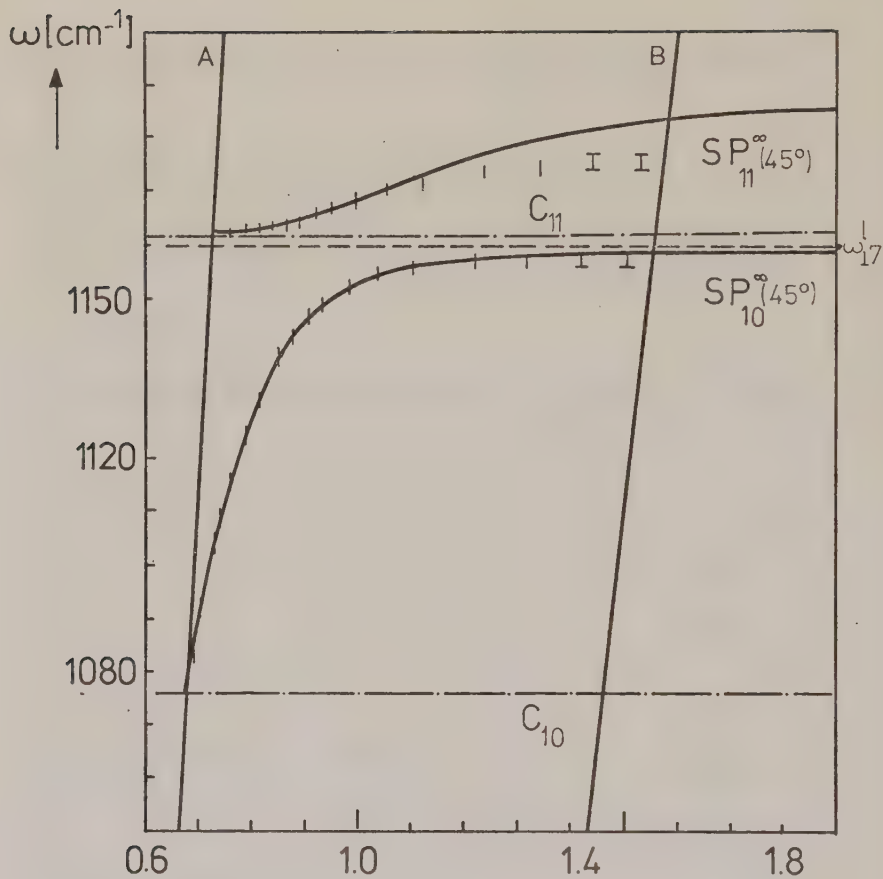


Abb.39a

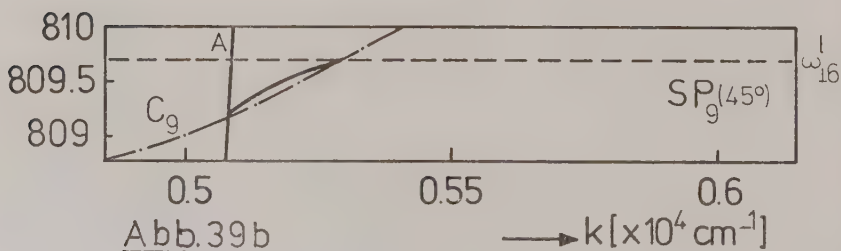
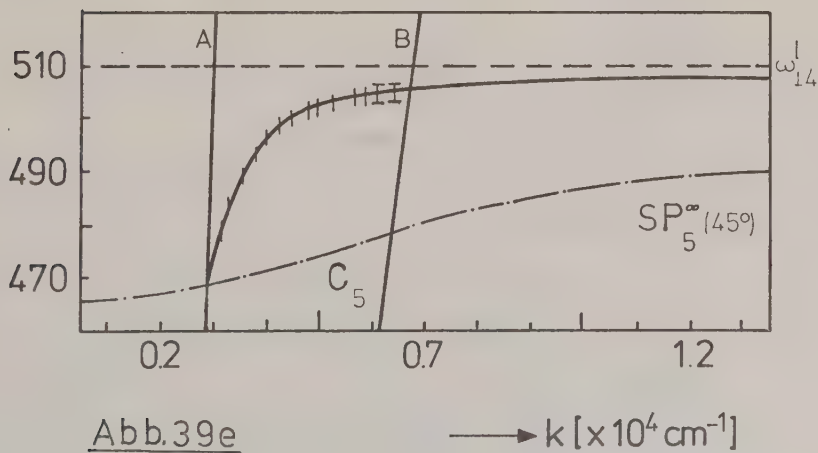
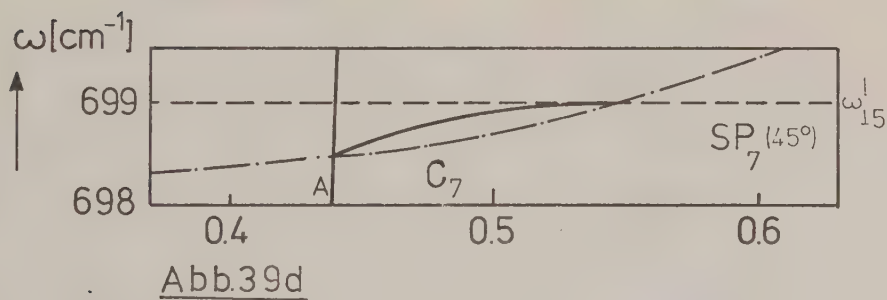
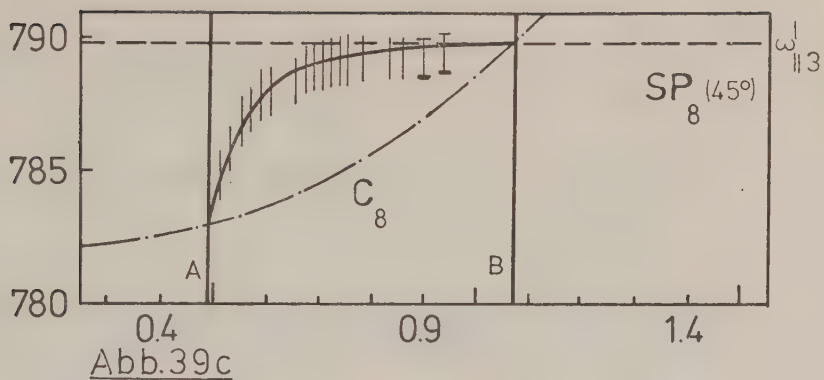


Abb.39b



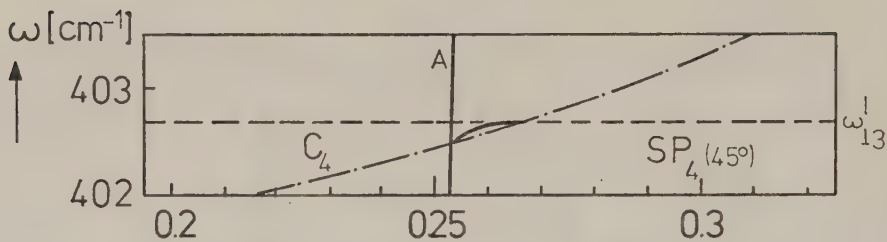


Abb.39f

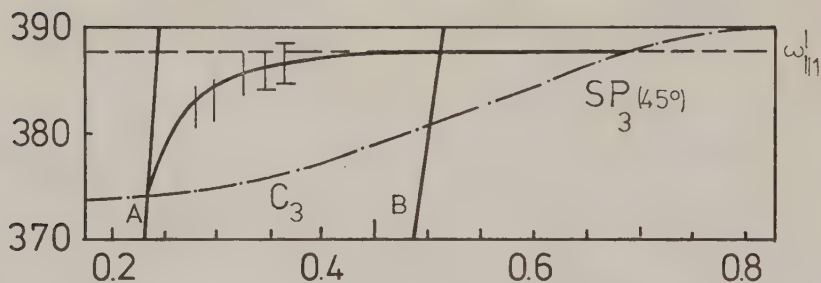


Abb.39g

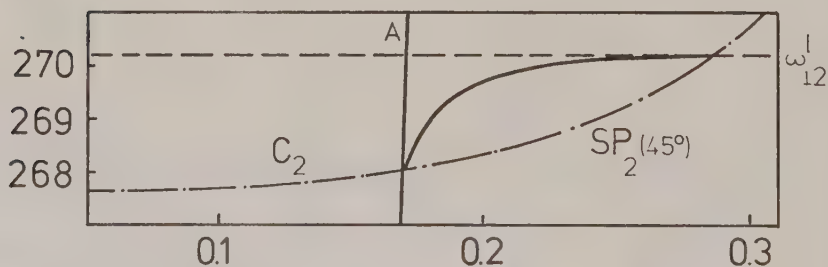


Abb.39h

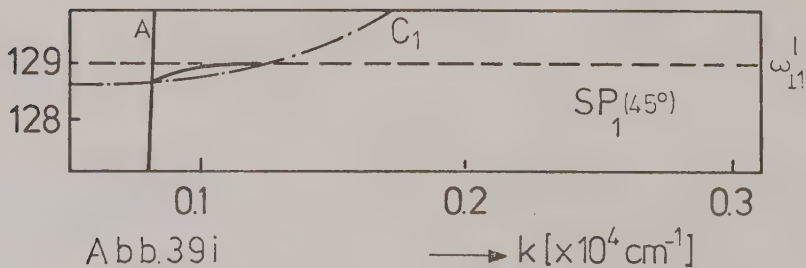


Abb.39i

→ $k [x 10^4 \text{ cm}^{-1}]$

Abb. 39 Gemessene und berechnete Dispersion der verallgemeinerten Oberflächenpolaritonen von α -Quarz bei $\chi = 45^\circ$ ($k_y = 0$).

- A : Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;
- B : Grenze des Meßbereichs bei einem Halbzylinder aus KRS-5;
- - - : C_1 nach Gl.(83);
- - - : Frequenzen der longitudinalen optischen Phononen ω_{11}^1 ; (siehe auch FALGE, BORSTEL und OTTO (89)).

Für $\chi = 45^\circ$ sind die Dispersionskurven der e.o. $SP_1(45^\circ)$ in Abb.39 nach I.2.4. berechnet. Wie für $\chi = 0^\circ$ und $\chi = 90^\circ$ treten - entsprechend Gl.(84) - drei Dispersionszweige für reell angeregte Oberflächenpolaritonen auf. Ihre Grenzfrequenzen sind in Tab.3 aufgeführt. Während $SP_5^\infty(45^\circ)$, $SP_{10}^\infty(45^\circ)$ und $SP_{11}^\infty(45^\circ)$ im Experiment beobachtet wurden (Abb.40), konnten von den sieben für 45° erwarteten Dispersionszweigen virtuell angeregter Oberflächenpolaritonen nur $SP_8(45^\circ)$ und $SP_3(45^\circ)$ gemessen werden. $SP_1(45^\circ)$ und $SP_2(45^\circ)$ liegen außerhalb der Durchlässigkeit des Halbzylinders aus KRS-5. Die drei übrigen Zweige existieren nur für eine Aufspaltung $\Delta\omega < 0,5 \text{ cm}^{-1}$ und einen k-Bereich $\Delta k < 0,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Da sie unter günstigeren Bedingungen in den Spektren hätten auftreten müssen, bestätigt ihr Fernbleiben die Werte des χ -Bereichs in Tab.4. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei einer Aufspaltung von $\Delta\omega \approx 1,5 \text{ cm}^{-1}$. Wie Abb.41 zeigt, können bei einer Aufspaltung von 2 cm^{-1} Oberflächenpolaritonen noch gut gemessen werden. Über eine Beobachtung von Oberflächenpolaritonen bei kleineren $\Delta\omega$ ist bisher noch nicht berichtet worden. Die Abweichungen von $SP_{11}^\infty(45^\circ)$ von den berechneten Kurven für große k-Werte rührt von der Strahlungsdämpfung her, die bei Verwendung kleiner Abstände zwischen Kristall und Halbzylinder auftritt. Sie ist in der Berechnung der Dispersionskurve nach den Gl.(80,81,82) nicht berücksichtigt. Für eine

Berechnung der Dispersionskurven verallgemeinerter Oberflächenpolaritonen analog zu Gl.(86), in die die Dämpfung einbezogen wäre, ist die Theorie noch nicht entwickelt.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Kurven C_1 (Gl.(83)) nur für $\chi = 0^\circ$ und $\chi = 90^\circ$ mit den Dispersionskurven der Polaritonen identisch sind. Da die Schnittpunkte zwischen den Frequenzgeraden der longitudinalen optischen Phononen und den Dispersionskurven der Polaritonen für $0^\circ < \chi < 90^\circ$ aufgehoben werden (113), könnten in diesem Fall sonst keine virtuell angeregten Oberflächenpolaritonen existieren.

Wie in I. erwähnt wurde, existieren für beliebige Kristallschnitte im Kristall zwei Wellen, deren Amplituden verschiedene Abklingkonstanten aufweisen. Die Dispersionsrelation dieser verallgemeinerten Oberflächenpolaritonen ist in (83) abgeleitet. Für diesen allgemeinen Fall, der als Hilfsmittel zur Zuordnung von Phononen neben den Spezialfällen der TH-Wellen nicht erforderlich ist, zeigen die Abb.41 und Abb.42 Spektren für $\chi = 45^\circ$ und $\vec{k} \parallel y$.

Abb. 40 Spektren von $SP_{10}^\infty (45^\circ)$ und $SP_{11}^\infty (45^\circ)$.

Die senkrechten Geraden entsprechen den Frequenzen von C_{10} und C_{11} am Schnittpunkt mit A (Abb.39);

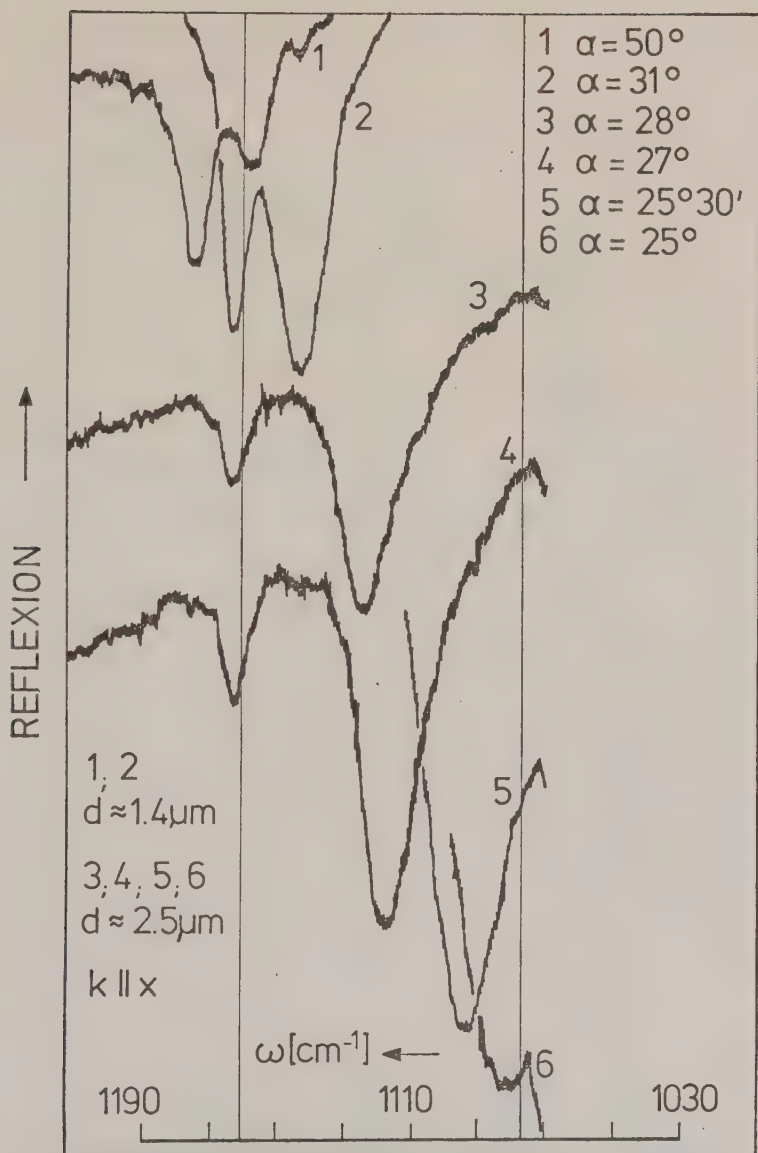


Abb.40

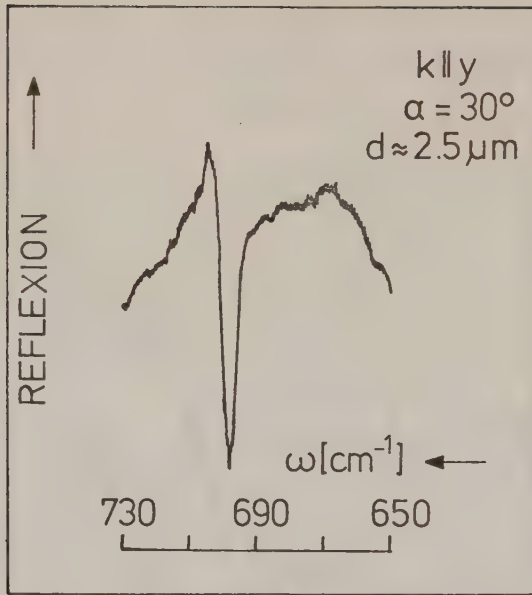


Abb. 41 Spektrum für $\vec{k} \parallel y$.

Abb. 42 Spektren für $\vec{k} \parallel x$ ($SP_5^\infty (45^\circ)$) und $\vec{k} \parallel y$.

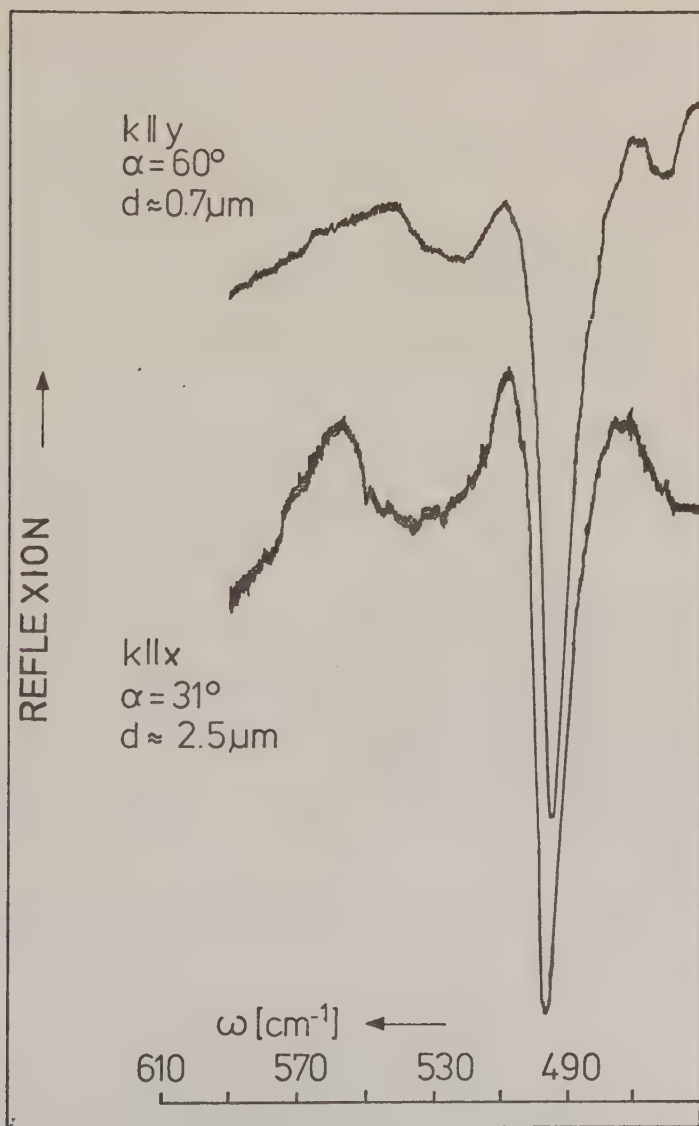


Abb.42

2. Zur Zuordnung der Phononen von Lithiumniobat LiNbO_3

Die vielseitige optische Verwendbarkeit von Lithiumniobat (12) hat in den letzten Jahren eine Reihe von spektroskopischen Untersuchungen seines Phononenspektrums hervorgerufen (13, 68, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126). Eine aufschlußreiche Analyse des Ramanspektrums führten CLAUS, BORSTEL, WIESENDANGER und STEFFAN (13) durch, wobei die Richtungsdispersion als Mittel für die Zuordnung der Phononen diente. In (13) wird eine vollständige Zuordnung vorgeschlagen, für die nur ein Phonon erster Ordnung nicht gesichert erscheint.

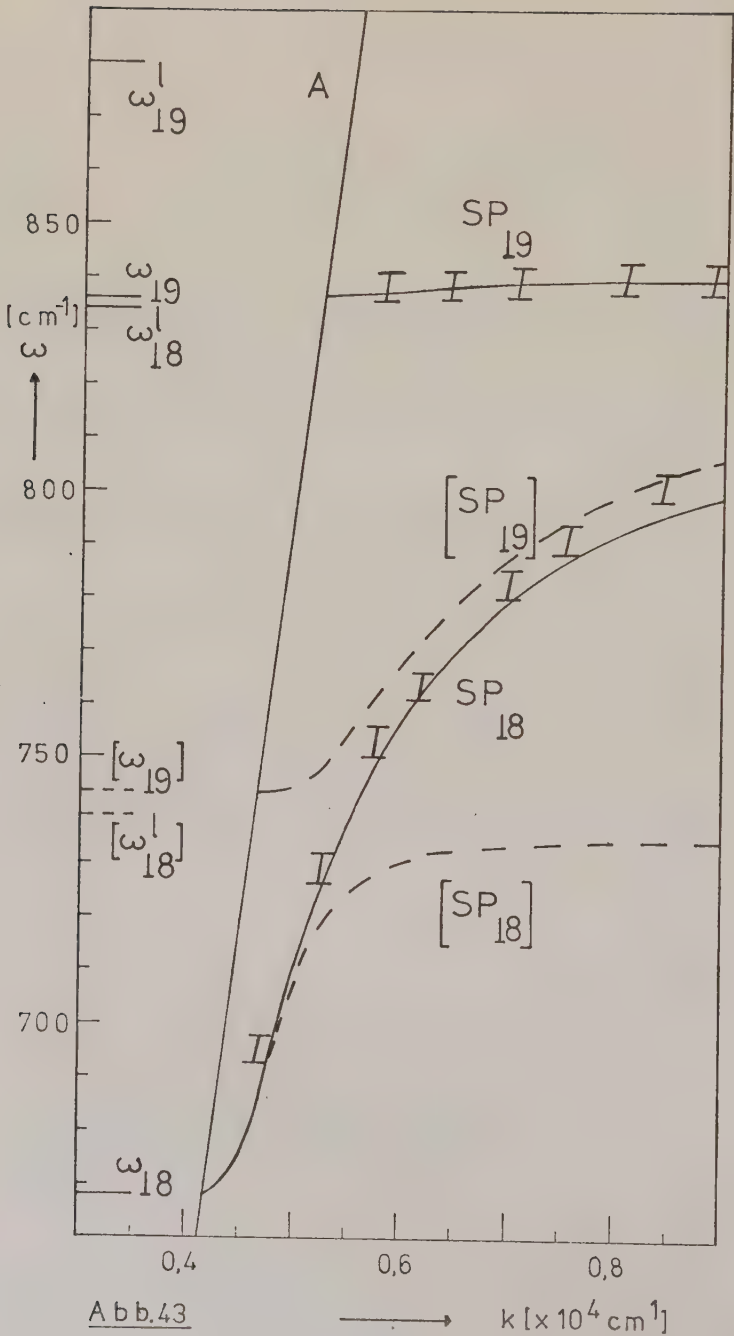
Die zugeordnete Bande bei 741 cm^{-1} ist intensitätsmäßig von der Größenordnung jener Banden, die Zwei-Phononenprozessen zugeschrieben werden, so daß sich die Auswahl in (13) nur nach der relativen Stärke richten konnte.

Aus der Untersuchung der Oberflächenpolaritonen von Lithiumniobat geht hervor, daß die Bande des Ramanspektrums bei 741 cm^{-1} einem Zwei-Phononenprozess zuzuordnen ist. Für das fehlende transversale und longitudinale optische Phonon erster Ordnung wird eine neue Zuordnung vorgeschlagen. Ferner zeigt die Untersuchung der TH-Reflexion, daß für ein weiteres Phonon eine Diskrepanz zwischen Raman- und Infrarotexperiment besteht.

Abb. 43 : Dispersion von SP_{18} und SP_{19} an Lithiumniobat.

A : Dispersionsgerade des Lichts im Vakuum;
---- : Dispersion von SP_{18} und SP_{19} bei
 $\omega_{18} = 739 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{19} = 743 \text{ cm}^{-1}$;
—— : Dispersion von SP_{18} und SP_{19} bei
 $\omega_{18} = 834 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{19} = 836 \text{ cm}^{-1}$;

Abb. 44 : Spektren des Oberflächenpolaritons SP_{18} .



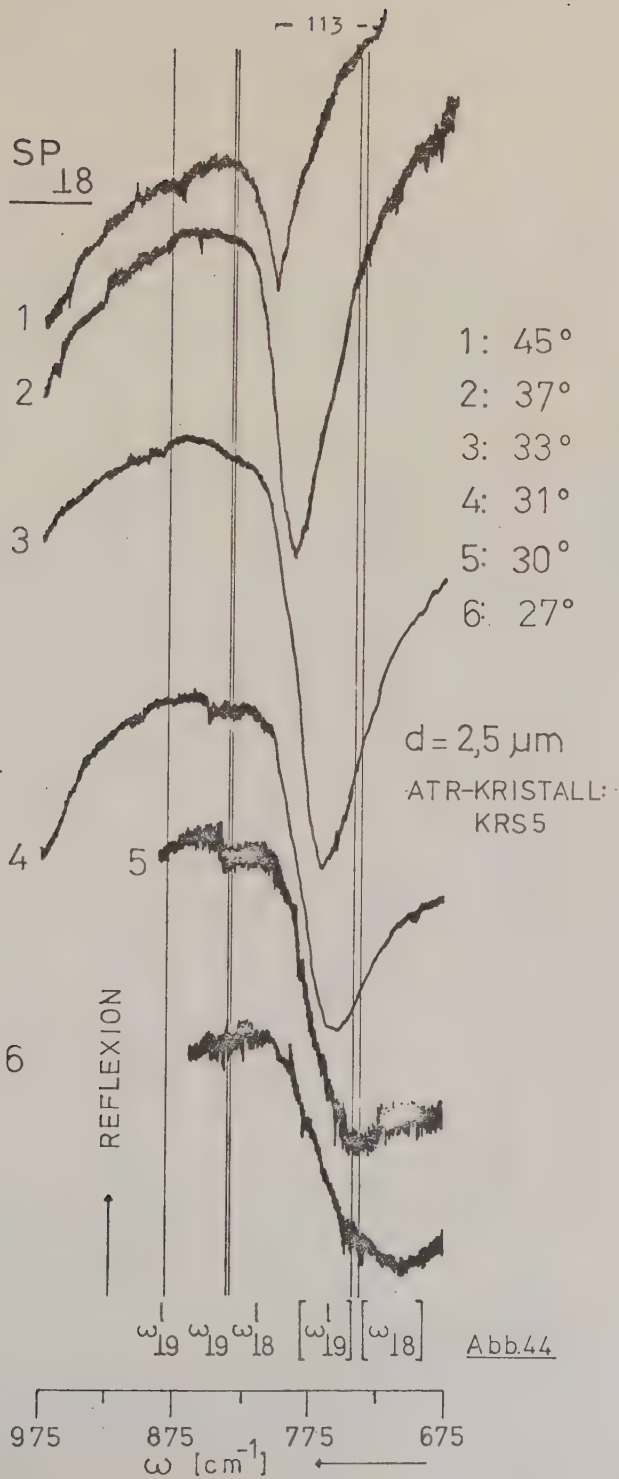


Abb.44

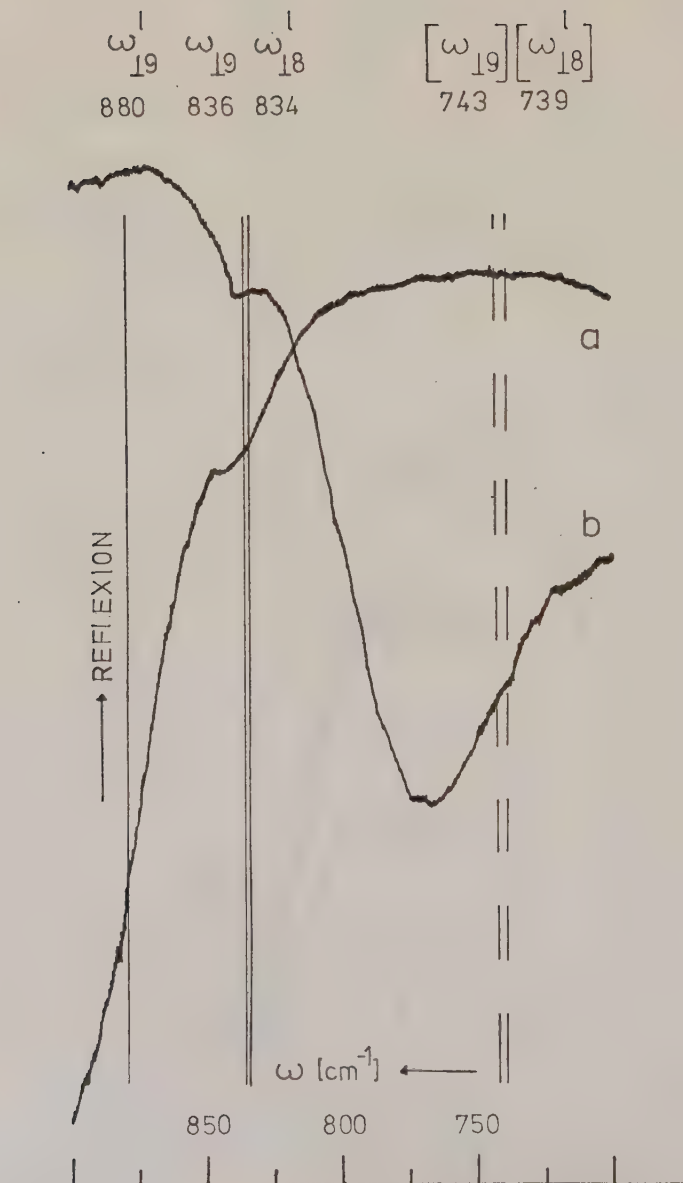


Abb.45

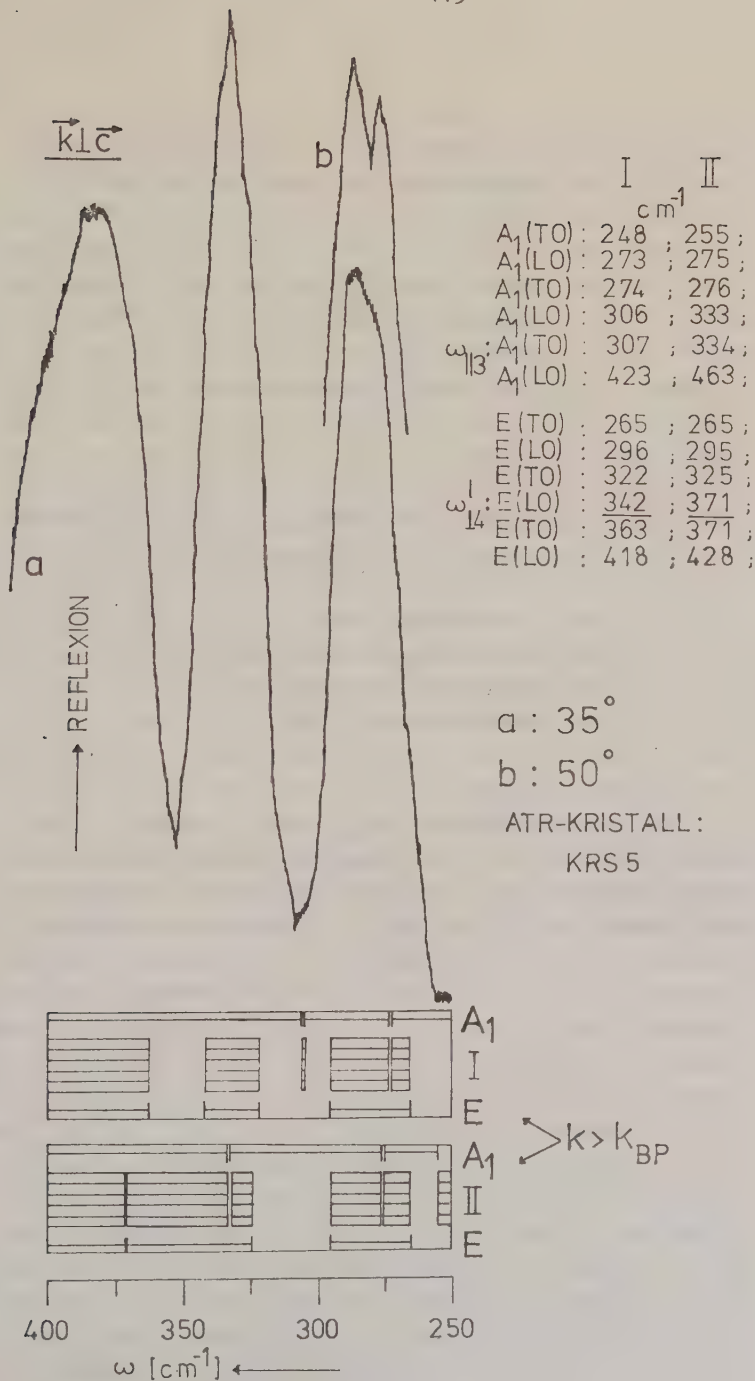


Abb.46

Abb. 45 : Reststrahlenbanden und Oberflächenpolaritonen an Lithiumniobat im Bereich von 675 cm^{-1} bis 975 cm^{-1} .

a : TE-Reflexionsspektrum bei $\alpha = 24^\circ$; die optische Achse ist senkrecht zur Oberfläche gerichtet.

b : Spektrum der Oberflächenpolaritonen;
d = $0,7 \text{ }\mu\text{m}$; ATR-Kristall : KRS 5; $\alpha = 35^\circ$;

Abb. 46 : ATR-Spektren der TH-Reflexion von Lithiumniobat im Bereich 250 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .

— : TO-LO-Aufspaltung;

≡ : Bereiche idealer TH-Reststrahlenbanden;

I : Zuordnung nach (120);

II : Zuordnung nach (13);

Als Lage der Phononen ω_{18}^1 und ω_{19}^1 werden in (13) 739 cm^{-1} bzw. 743 cm^{-1} angegeben. Die nach dieser Zuordnung mit Gl.(55) berechnete Dispersion der ordentlichen Oberflächenpolaritonen SP_{18} und SP_{19} ist in Abb.43 enthalten. Im Widerspruch hierzu zeigen die Spektren in Abb.44 in diesem Wellenzahlbereich nur eine Bande. Da ihre Dispersion die Wellenzahlen 739 cm^{-1} und 743 cm^{-1} kreuzt, kann hier die Dielektrizitätskonstante nicht positiv sein, und folglich auch kein Phonon erster Ordnung vorliegen. Die Dispersion der gemessenen Oberflächenpolaritonen erklärt sich, wenn ω_{18}^1 und ω_{19}^1 bei 834 cm^{-1} bzw. 836 cm^{-1} angenommen werden (Abb.43). Diese Verschiebung steht im Einklang mit den Spektren in Abb.45. Im Reflexionsspektrum tritt bei $\approx 840 \text{ cm}^{-1}$ ein eindeutiger Einschnitt in der Reststrahlenbande auf, während bei $\approx 740 \text{ cm}^{-1}$ keine Veränderung festgestellt werden kann. Wahrscheinlich wurde dieser Einschnitt in (120) nicht identifiziert, weil die Registrierung bei unzureichender Spreizung wellenlängen-

linear erfolgte. Ferner wird bei einem Abstand von $d = 0,7 \mu\text{m}$ im ATR-Spektrum das Oberflächenpolariton SP_{19} nachgewiesen. Im Ramanexperiment erscheint bei $\approx 840 \text{ cm}^{-1}$ eine schwache Bande (13). Die neue Zuordnung ist daher auch mit dem Raman-spektrum zu vereinen. Ein Widerspruch ergibt sich jedoch für ω_{14}^1 . Während aus den Reflexionsspektren in (120) für dieses longitudinale optische Phonon die Wellenzahl 342 cm^{-1} folgt, zeigt ω_{15} in Ramanstreuung (13) keinerlei Richtungsdispersion, so daß für ω_{14}^1 die Wellenzahl 371 cm^{-1} abgeleitet wird. Die Spektren der TH-Reflexion (Abb.46) können nur mit der Zuordnung aus (120) interpretiert werden. Die schraffierten Bereiche in Abb.46 gelten für $k > k_{BP}$. Bei $k < k_{BP}$ tritt in den Frequenzintervallen mit $\epsilon_{\parallel}(\omega) > 0$ und $\epsilon_{\perp}(\omega) < 0$ ebenfalls starke Reflexion auf.

Bis 917 K gehört Lithiumniobat der Raumgruppe C_{3v}^6 (R3c) an. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Insgesamt werden 4 Phononen der Symmetrierasse A_1 und 9 Phononen der Symmetrierasse E (zweifach entartet) erwartet. Diese Phononen sind sowohl Raman- als auch infrarotaktiv. Daneben existieren noch 5 "silent modes" (infrarot- und Raman-inaktiv) der Symmetrierasse A_2 . Abgesehen von ω_{14}^1 sind die Wellenzahlen der A_1 - und E-Phononen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bekannt. Diese Unsicherheit reicht jedoch aus, um die geringe Abweichung der gemessenen Werte von der berechneten Kurve in Abb.43 zu begründen.

3. Zur Zuordnung der Phononen von Kalium-Kupfer-Cyanid $K_3Cu(CN)_4$

Wegen seines großen piezoelektrischen Effekts rief Kalium-Kupfer-Cyanid bereits reges kristallographisches (127, 128, 129, 130) und spektroskopisches (9, 131, 132, 133, 134, 135) Interesse hervor. In letzter Zeit erwies sich der Kristall zur Untersuchung der Fermi-Resonanz zwischen Polaritonen und lokalisierten Moden als geeignet (135). Die gesicherte Zuordnung der Phononen erscheint deshalb besonders wünschenswert.

Kalium-Kupfer-Cyanid gehört nach (130) der Raumgruppe C_{3v}^6 (R3c) an. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Aus der Faktorgruppenanalyse (42, 135) erwartet man 11 Phononen der Symmetrierasse A_1 , 12 der Symmetrierasse A_2 und 23 Phononen der Symmetrierasse E, die zweifach entartet sind. Die A_1 - und E-Phononen sind sowohl Raman- als auch infrarotaktiv. Die A_2 -Phononen sind Raman- und infrarotinaktiv (silent modes).

Abb.47 : Bereiche idealer TH-Reststrahlenbanden mit qualitativem Verlauf der Polaritonendispersion (o.BP) von Kalium-Kupfer-Cyanid für $\vec{k} \parallel \vec{c}$.

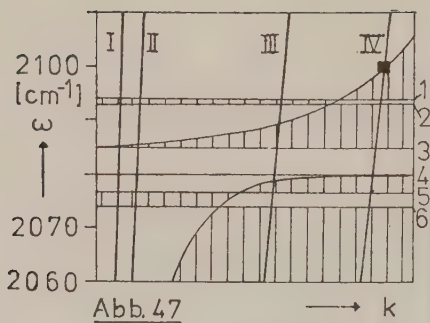
|||| : Bereiche der TH-Reststrahlenbanden;

Abb.48 : Reflexions- und ATR-Spektren von Kalium-Kupfer-Cyanid.

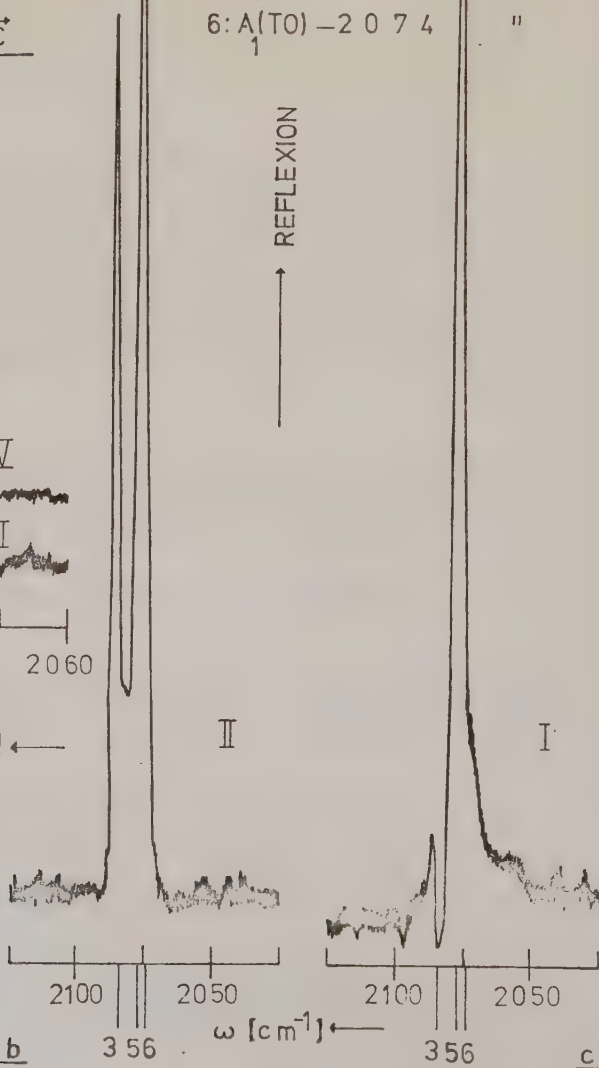
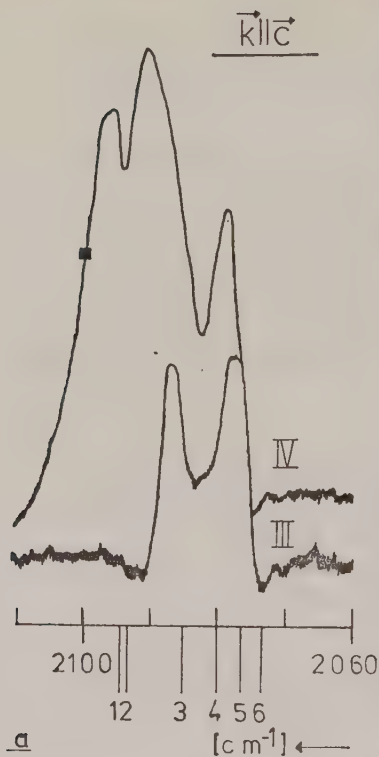
Die optische Achse liegt in der Einfallsebene und verläuft parallel zur Oberfläche. Die Strahlung ist TH-polarisiert.

a) ATR-Spektren bei einem ATR-Kristall aus KRS-5;
III : $\alpha = 25^\circ$; IV : $\alpha = 27^\circ$; bei 2060 cm^{-1} beträgt die Reflexion 55%; ■ s.Text;

b) Reflexionsspektren; I : $\alpha = 24^\circ$; II : $\alpha = 40^\circ$;



- | | | | |
|----|-----------|-----------|-------------|
| 1: | $A_1(LO)$ | - 2 0 9 4 | $[cm^{-1}]$ |
| 2: | $A_1(TO)$ | - 2 0 9 3 | " |
| 3: | $E(LO)$ | - 2 0 8 5 | " |
| 4: | $E(TO)$ | - 2 0 8 0 | " |
| 5: | $A_1(LO)$ | - 2 0 7 7 | " |
| 6: | $A_1(TO)$ | - 2 0 7 4 | " |



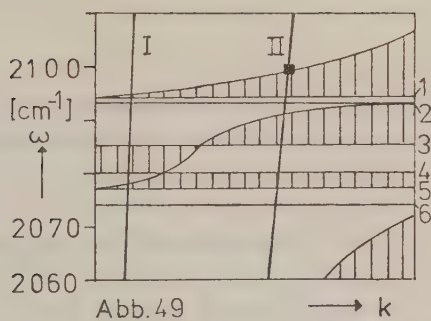


Abb. 49

$\vec{k} \perp \vec{c}$

REFLEXION

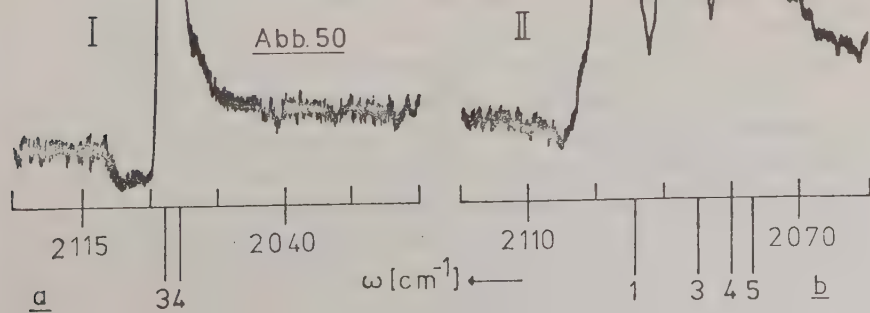


Abb. 50

Abb. 49: Bereiche idealer TH-Reststrahlenbanden mit qualitativem Verlauf der Polaritonendispersion (e.o.BP) von Kalium-Kupfer-Cyanid für $\vec{k} \perp \vec{c}$.

||| : Bereiche der TH-Reststrahlenbanden;

Abb. 50: Reflexions- und ATR-Spektrum von Kalium-Kupfer-Cyanid.

Die optische Achse liegt in der Einfallsebene und ist senkrecht zur Oberfläche gerichtet. Die Strahlung ist TH-polarisiert.

a) Reflexionsspektrum mit $\alpha = 24^\circ$;

b) ATR-Spektrum bei einem ATR-Kristall aus KRS-5 und $\alpha = 32^\circ$;

Bis etwa 700 cm^{-1} zeigt das Spektrum von Kalium-Kupfer-Cyanid die Gitterschwingungen und den größten Teil der inneren Schwingungen. Nach einer Lücke von etwa 1350 cm^{-1} liegen zwischen 2050 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} die charakteristischen Schwingungen der CN-Gruppe. Die Phononen von 2074 cm^{-1} bis 2085 cm^{-1} (Abb.47) konnten von NITSCH (135) durch die Untersuchung der Richtungsdispersion sicher zugeordnet werden. Bereits aus anderen Ramanmessungen (z.B. 9) ist bekannt, daß bei 2093 cm^{-1} ein transversales optisches Phonon der Symmetrierasse A_1 auftritt. Das zugehörige longitudinale optische Phonon konnte bisher nicht identifiziert werden. Die Absorptionsmessungen von JONES (132) weisen zwar darauf hin, daß die Aufspaltung gering sein sollte, jedoch erscheint die beobachtete Bande nur als Schulter in einer breiten Absorptionsbande des E-Phonons, das in der verwendeten Anordnung nicht auftauchen dürfte. Seine Dominanz im Spektrum ist durch eine Fehlorientierung der dünnen Schicht verursacht. Die Absorptionsmessungen werden auf diese Weise sehr beeinträchtigt. In Reflexionsspektren (Abb.48b,c) fehlt jeder Hinweis auf dieses A_1 -Phonon. Eine ein-

deutige Identifizierung des longitudinalen optischen Phonons ω_{111}^1 ermöglichen erst ATR-Spektren, die bei TH-Polarisation aufgenommen werden. Die Bereiche der TH-Reststrahlenbanden für $\vec{k} \parallel \vec{c}$ sind in Abb.47 dargestellt. In Abb.48 zeigt das Spektrum IV eine Senke bei 2093 cm^{-1} , deren linke Flanke durch das $A_1(\text{LO})$ -Phonon hervorgerufen wird (1 in Abb.47). Der markierte Punkt ■ in Abb.48/IV liegt auf der Dispersionskurve des höchsten Polaritonenzweiges, der an der Frequenz eines $A(\text{LO})$ -Phonons beginnt und sich für $k \rightarrow \infty$ asymptotisch der Dispersionsgeraden der Lichtausbreitung im Kristall (parallel zur Achse) nähert. Für Wellenzahlen, die tiefer als 2074 cm^{-1} liegen, bemerkt man in Abb.48/III/IV keine ausgeprägte TH-Reststrahlenbande. Dies rührt daher, daß die nach Abb.47 erwartete Bande offenbar sehr flach verläuft, wobei die Reflexion bei 2060 cm^{-1} 55% beträgt.

Der große Informationsgehalt der ATR-Spektren bei TH-Polarisation wird auch aus den Spektren für $\vec{k} \perp \vec{c}$ (Abb.49 und Abb.50) ersichtlich. Der markierte Punkt ■ liegt hier auf der Dispersionskurve des höchsten Polaritonenzweiges, der an der Frequenz eines $E(\text{LO})$ -Phonons beginnt und sich für $k \rightarrow \infty$ asymptotisch der Dispersionsgeraden des Lichts nähert, das sich senkrecht zur optischen Achse ausbreitet. Die gegenüberliegenden Flanke dieser Bande bezeichnet wiederum ω_{111}^1 . Aus den gemessenen Werten geht hervor, daß die TO-LO-Aufspaltung allenfalls 1 cm^{-1} beträgt. Aus diesem Grund werden die TO- und LO-Banden im Ramanspektrum nicht getrennt gemessen. Die übrigen Zuordnungen, die aus den Spektren in Abb.48 und Abb.50 resultieren, stimmen mit (135) überein (136).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Übersicht der Theorie der Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen gegeben, die auf das Experiment bezogen ist. Insbesondere werden die Grundlagen und Beziehungen zu Reflexionsmessungen betrachtet. Die nach der Theorie erwarteten Phänomene werden an α -Quarz, Lithiumniobat und Kalium-Kupfer-Cyanid infrarotspektroskopisch durch verhinderte Totalreflexion untersucht.

- 1) An einem ordentlichen und einem außerordentlichen Phononpolariton von α -Quarz wird gezeigt, daß sich die Dispersionskurven von Phononpolaritonen durch ATR auch infrarotspektroskopisch untersuchen lassen. Das ausgewählte außerordentliche Phononpolariton ist ausschließlich infrarotaktiv und kann Raman-spektroskopisch nicht gemessen werden, während das ordentliche zwar Raman-aktiv ist, wegen seiner unzureichenden Streuintensität im Ramanexperiment jedoch nicht nachgewiesen werden kann. Gegenüber Streuversuchen ergibt sich ein erweiterter Meßbereich.
- 2) An den Frequenzen von zwei transversalen und vier longitudinalen optischen Phononen wird an α -Quarz demonstriert, wie sich infrarotspektroskopisch aus ATR-Messungen die Daten von Phononen anisotroper Kristalle gewinnen lassen. Drei der untersuchten Phononen sind ausschließlich infrarotaktiv. Eine Präparation dünner Schichten ist nicht erforderlich.
- 3) Es werden gemessene und berechnete Spektren von TH-Reststrahlenbanden in Abhängigkeit vom Einfallswinkel verglichen. Ihr unterschiedliches Verhalten bei starker bzw. schwacher Anisotropie des Kristalls ist für die Zuordnung von Phononen sehr aussagekräftig.
- 4) Zur Messung von Oberflächen-Phononpolaritonen wird eine Meßanordnung beschrieben, die aus Teilen der üblichen Ausrüstung eines Infrarotlabors aufgebaut ist. Die Verwendung eines Halbzylinders als ATR-Kristall gewährleistet eine maximale Schärfe des Wellenvektors.

- 5) Innerhalb des Meßbereichs konnten alle regulären Oberflächen-Phononpolaritonen von α -Quarz gemessen werden. Die Untersuchungen bestätigen für Oberflächen-Phononpolaritonen sämtliche Phänomene, die von der Theorie gefordert werden. Vor allem wird die Existenz von virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen gezeigt. Es werden Spektren an zwei Stoppunkten vorgelegt. Gemessene und berechnete Spektren für direkten Kontakt zwischen Kristall und Halbzylinder ergeben in Übereinstimmung mit der Theorie, daß für virtuell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen keine Elementaranregungen existieren, da in dieser Anordnung Oberflächen-Phononpolaritonen nicht auftreten können. Ferner ermöglichen diese Spektren eine eindeutige Identifizierung von Minima zwischen TH-Reststrahlenbanden und Oberflächen-Phononpolaritonen.
- 6) An α -Quarz wird gezeigt, daß durch virtuell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen die Frequenzen longitudinaler optischer Phononen infrarotspektroskopisch gemessen werden können. Von den untersuchten longitudinalen optischen Phononen sind drei ausschließlich infrarotaktiv. Das gleichzeitige Auftreten von reell und virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen innerhalb einer TO-LO-Aufspaltung gibt weitere Auskunft über die Lage von longitudinalen optischen Phononen. Für α -Quarz konnten mit dieser Methode strittige Frequenzen geklärt werden. Anhand des differenzierten Spektrums von Oberflächen-Phononpolaritonen wird die Leistungsfähigkeit dieser Meßmethode für die Phononenzuordnung diskutiert.
- 7) Die Messung von verallgemeinerten Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz ergibt Übereinstimmung mit der Theorie. Für verallgemeinerte virtuell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen wird ihre Abhängigkeit vom Kristallschnitt bestätigt. Die Grenzfrequenzen der verallgemeinerten, reell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen sind in Einklang mit jenen der regulären.

- 8) Das gleichzeitige Auftreten von Oberflächen-Phononpolaritonen und TH-Reststrahlenbanden bei kleinen Abständen zwischen Halbzylinder und Kristall wird an Hand von gemessenen und berechneten Spektren diskutiert. Die Messungen ergeben die Dispersionskurven der Polaritonen für komplexe Frequenzen. Zur Untersuchung der Dispersion für komplexe Wellenvektoren werden Messungen vorgeschlagen.
- 9) Die Methode der Zuordnung von Phononen durch Spektren von Oberflächen-Phononpolaritonen bzw. durch TH-Reststrahlenbanden erlaubt eine Vervollständigung der Phononenzuordnung von Lithiumniobat.
- 10) Am Beispiel des Kalium-Kupfer-Cyanid wird demonstriert, daß die Untersuchung der Dispersion von Phononpolaritonen durch ATR aussagekräftiger als Reflexions- oder Transmissionsmessungen ist. Die Dispersionszweige, die in die Geraden der Photonenausbreitung im Kristall übergehen, werden nachgewiesen.

LITERATUR

- 1 H.RUBENS, E.F.NICHOLS, Phys.Rev.4,314 (1897).
- 2 R.A.SMITH, F.E.JONES, R.P.CHASMAR, The Detection and Measurement of Infrared Radiation,Clarendon Press, Oxford 1968.
- 3 M.v.LAUE, W.FRIEDRICH, P.KNIPPING, Sitzungsber. der Bayer. Akademie der Wissensch. S.203 München 1912.
- 4 M.BORN, T.v.KÁRMÁN, Phys.Z.13,297 (1912).
- 5 E.E.BELL, Handbuch der Physik 25/2a, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- 6 W.G.SPITZER, D.A.KLEINMAN, Phys.Rev.121,1324 (1961).
- 7 D.W.BERREMAN, Phys.Rev.130,2193 (1963).
- 8 R.B.BARNES, Z.Phys. 75,723 (1932).
- 9 R.CLAUS, Lichtstreuung an optischen Phononen und Polaritonen, Dissertation München 1970.
- 10 R.CLAUS, phys.stat.sol.(b) 50,11 (1972).
- 11 J.BRANDMÜLLER, H.W.SCHRÖTTER, Fortschritte der chem.Forschg. 36,Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 12 S.K.KURTZ, J.A.GIORDMAINE,Phys.Rev.Letters 22,192 (1969).
J.M.YARBOROUGH, S.S.SUSSMAN, H.E.PUTHOFF, R.H.PANTELL,
B.C.JOHNSON, Appl.Phys.Letters 15,102 (1969).
- 13 R.CLAUS, G.BORSTEL, E.WIESENDANGER, L.STEFFAN, Z.Naturf.27A,
1187 (1972).
- 14 K.HUANG,Proc.Roy.Soc.A 208,352 (1951).
- 15 K.HISANO, Y.OKAMOTO, D.MATUMURA, J.Phys.Soc.Japan 28,425
(1970).
- 16 H.J.FALGE, A.OTTO, W.SOHLER, phys.stat.sol.(b) 63,
259 (1974).
- 17 N.J.HARRICK, Internal Reflection Spectroscopy,J.Wiley & Sons,
New York 1967.
- 18 E.COHN, Das elektromagnetische Feld, Leipzig 1900.
- 19 K.ULLER, Beiträge zur Theorie der elektromagnetischen
Strahlung, Dissertation Rostock 1903.
- 20 J.ZENNECK, Ann.Phys. 23,846 (1907).
- 21 A.SOMMERFELD, Ann.Phys. 23, 846 (1907).
- 22 U.FANO, Ann.Phys.32,393 (1938).
- U.FANO, J.Opt.Soc.Am.31,213 (1941).

- 23 A.OTTO, Z.Phys.216,398 (1968).
- 24 A.OTTO, Z.angew.Phys.224,65 (1969).
A.OTTO, phys.stat.sol.42,K37 (1970).
- 25 R.RUPPIN, Solid State Commun. 8,1129 (1970).
- 26 N.MARSCHALL, B.FISCHER, Phys.Rev.Letters 28,811 (1972).
- 27 A.S.BARKER, Phys.Rev.Letters 28,892 (1972).
- 28 V.V.BRYKSIN, YU.M.GERBSTEIN, D.N.MIRLIN, phys.stat.sol.(b) 51,901 (1972).
- 29 B.FISCHER, I.L.TYLER, R.J.BELL, Proc. Taormina Res.Conf. Structure of Matter, Polaritons, 2.bis 6. Oktober, Taormina (Italien) 1972, wird veröffentlicht.
- 30 B.FISCHER, N.MARSCHALL, H.J.QUEISSER, Surface Sci.34,50 (1973).
B.FISCHER, D.BÄUERLE, W.BUCKEL, Solid. State Commun.14,291 (1974).
- 31 V.V.BRYKSIN, D.N.MIRLIN, J.J.RESHINA, Soviet Phys.-Solid State 15,760 (1973).
J.J.RESHINA, B.M.ZOLOTAREV, Fiz.Tver.Tela.15,3020 (1973).
- 32 H.J.FALGE, A.OTTO, phys.stat.sol.(b) 56,445 (1973).
- 33 C.H.PERRY, B.FISCHER, W.BUCKEL, Solid State Commun. 13,1261 (1973).
- 34 W.SOHLER, Opt.Communit. 10,203 (1974).
- 35 L.GENZEL, T.P.MARTIN, phys.stat.sol.(b) 51,91 (1972).
- 36 J.PASTERNAK, phys.stat.sol. (a) 3,657 (1970).
- 37 J.F.SCOTT, T.C.DAMEN, Opt.Communit. 5, 410 (1972).
- 38 D.J.EVANS, S.USHIODA, J.D.Mc.MULLEN, Phys.Rev.Letters 31,369 (1973).
- 39 V.V.BRYKSIN, YU.M.GERBSTEIN, D.N.MIRLIN, Soviet Phys.-Solid State 14,2849 (1973).
- 40 C.KITTEL, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München 1969.
- 41 R.BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1964.
- 42 F.MATOSSI, Struktur und Eigenschaften der Materie XXIII, Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- 43 H.M.J.SMITH, Phil.Trans.Roy.Soc.241,105 (1948).
- 44 E.W.KELLERMAN, Phil.Trans.Roy.Soc.238,513 (1940).
- 45 A.S.BARKER, Phys.Rev.136,1290 (1964).

- 46 L.MERTEN, Z.Naturforschg. 17a, 65 (1961).
L.MERTEN, Z.Naturforschg. 22a, 359 (1967).
L.MERTEN, phys.stat.sol. 30,449 (1968).
- 47 R.LOUDON, Adv.Phys. 13,423 (1964).
- 48 R.PICK, Adv.Phys. 19, 269 (1970).
- 49 A.S.BARKER, R.LOUDON, Rev.Mod.Phys. 44,18 (1972).
- 50 J.F.SCOTT, Amer.J.of Phys. 39,1360 (1971).
- 51 L.MERTEN, in: Festkörperprobleme, Vol.XII Ed.O.MADELUNG, Vieweg, Braunschweig 1972.
- 52 R.CLAUS, in: Festkörperprobleme, Vol.XII, Ed.O.MADELUNG, Vieweg, Braunschweig 1972.
- 53 M.BORN, K.HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press. Oxford 1954.
- 54 W.COCHRAN, R.A.COWLEY, J.Phys.Chem.Solids 32, 447 (1962).
- 55 R.H.LYDDANE, R.G.SACHS, E.TELLER, Phys.Rev.59,637 (1941).
- 56 E.BURSTEIN, Proc.Taormina Res.Conf.Structure of Matter, Polaritons, 2.bis 6.Oktober, Taormina(Italien) 1972, wird veröffentlicht.
- 57 J.J.HOPFIELD, Phys.Rev.112,1555 (1958).
- 58 T.KUROSAWA, J.Phys.Soc.Japan 16, 1298 (1961)
- 59 P.DRUDE, Ann.Phys. und Chem.N.F.32,619 (1887).
- 60 G.SZIVESSY, Handbuch der Physik 20, Springer-Verlag, Berlin 1928.
- 61 H.SCHOPPER, Z.Phys.132, 146 (1952).
- 62 P.A.FLOURNOY, W.J.SCHAFFERS, Spectrochim.Acta, 22,5 (1966).
- 63 L.P.MOSTELLER, F.WOOTEN, J.Opt.Soc.Am.58,511 (1968).
J.C.DECIUS, R.FRECH, P.BRÜESCH, J.Chem.Phys.58,4056 (1973).
- 64 E.E.KOCH, A.OTTO, K.L.KLIEWER, Chem.Phys.3,362 (1974).
- 65 L.D.LANDAU, E.M.LIFSCHITZ, Elektrodynamik der Kontinua, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- 66 G.LAMPRECHT, L.MERTEN, phys.stat.sol.(b)55,33 (1973).
- 67 C.G.OLSON, D.W.LYNCH, Phys.Rev.177,1231 (1969).
- 68 H.E.PUTHOFF, R.H.PANTELL, B.G.HUTH, M.A.CHACON, J.Appl.Phys.39,2144 (1968).
- 69 H.J.BENSON, D.L.MILLS, Phys.Rev. B1,950 (1970).
- 70 R.R.ALFANO, T.G.GIALLORENZI, Opt.Communi.4, 271 (1971).
- 71 L.MERTEN, G.BORSTEL, Z.Naturforschg. 27a,1792 (1972).

- 72 R.FUCHS, K.L.KLIEWER, Phys. Rev. 140, A 2076 (1965).
- 73 K.L.KLIEWER, R. FUCHS, Phys. Rev. 144, 495 (1966).
- 74 K.L.KLIEWER, R. FUCHS, Phys. Rev. 150, 573 (1966).
- 75 R.FUCHS, K.L.KLIEWER, W.J.PARDEE, Phys. Rev. 150, 589 (1966).
- 76 R.ENGLMAN, R.RUPPIN, J.Phys. C1, 614 (1968).
- 77 R. RUPPIN, R. ENGLMAN, J.Phys. C1, 630 (1968).
- 78 R. ENGLMAN, R. Ruppín, J.Phys. C1, 1515 (1968).
- 79 R.RUPPIN, R.ENGLMAN, Rep. Progr. Phys. 33, 149 (1970).
- 80 O.MADELUNG, Festkörpertheorie III, Springer-Verlag, Berlin
1973.
- 81 A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL, G.H.WEISS, I.P.IPATOVA,
Solid State Physics, Theory of Lattice Dynamics in the
harmonic Approximation, Suppl. 3, 2. Ed., Academic Press,
New York 1971.
- 82 O.A.DUBOVSKII, Sov. Phys. - Solid State 12, 2471 (1971).
- 83 V.N. LYUBIMOV, D.G. SANNIKOV, Sov.Phys. - Solid State 14,
574 (1972).
- 84 A. HARTSTEIN, E.BURSTEIN, J.J.BRION, R.F.WALLIS, Solid
State Commun. 12, 1083 (1973).
- 85 A. HARTSTEIN, E.BURSTEIN, J.J.BRION, R.F.WALLIS,
Surface Sci. 34, 81 (1973).
- 86 E.BURSTEIN, A.HARTSTEIN, J.SCHOENWALD, A.A.MARADUDIN,
D.L.MILLS, R.F.WALLIS, Proc. Taormina Res. Conf. Struc-
ture of Matter, Polaritons, 2.bis 6. Oktober, Taormina
(Italien) 1972; wird veröffentlicht.
- 87 G. BORSTEL, phys.stat. sol.(b) 60, 427 (1973).
- 88 G. BORSTEL, Polaritonen an endlichen Kristallen,
Dissertation Münster 1974.
- 89 H.J.FALGE, G.BORSTEL, A.OTTO wird in phys.stat.sol.(b)
veröffentlicht.
G.BORSTEL, H.J.FALGE, A.OTTO wird in Springer Tracts in
Modern Physics veröffentlicht.
- 90 A.OTTO, Optik, 38, 566 (1973)
- 91 H.WOLTER, Handbuch der Physik 24, Springer-Verlag, Berlin
1956.
- 92 B.FISCHER, Optische Anregung von Oberflächenpolaritonen,
Dissertation Stuttgart 1973.

- 93 E.T.ARAKAWA, M.W.WILLIAMS, R.N.HAMM, R.H.RITCHIE,
Phys.Rev.Letters 31, 1127 (1973).
- 94 R.W.ALEXANDER, C.S.KOVENER, R.J.BELL, Phys. Rev.
Letters 32, 154 (1974).
- 95 A.OTTO, Proc..Taormina Res.Conf.Structure of Matter,
Polaritons, 2.bis 6.Oktober, Taormina (Italien)1972,wird
veröffentlicht.
- 96 Beckman IR 9; Instruction Manual.
- 97 Handbuch für Polytec-FIR 30 Fourierspektrometer.
- 98 K.D.MÖLLER, W.G.ROTHSCHILD, Far-Infrared Spectroscopy,
J.Wiley & Sons, New York 1971.
- 99 R.J.BELL, B.FISCHER, I.L.TYLER, Appl.Optics 12,832(1973).
- 100 Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared
Spectrometers, I.U.P.A.C. London 1961.
- 101 G.LANDSBERG, L.MANDELSTAM, Naturw.16, 557 (1928).
- 102 M.CZERNY, Z.Phys.53, 317 (1929).
- 103 R.B.BARNES, Phys. Rev.39, 562 (1932).
- 104 R.GEICK, Z.Phys.161, 116 (1961).
- 105 E.E.RUSSEL, E.E.BELL, J.Opt.Soc.Am.57,341 (1967).
- 106 J.ONSTOTT, G.LUCOVSKY,J.Phys.Chem.Solids 31, 2171 (1971).
- 107 E.V.LOEWEINSTEIN, D.R.SMITH, R.L.MORGAN,Appl.Opt.12,398(1973).
- 108 J.F.SCOTT,S.P.S.PORTO, Phys. Rev.161, 903(1967).
- 109 J.F.SCOTT, L.S.CHEESMAN, S.P.S.PORTO, Phys.Rev.162,834(1967).
- 110 L.MERTEN, G.LAMPRECHT,phys.stat.sol.28.111 (1968).
- 111 L.MERTEN, G.LAMPRECHT, phys. stat. sol. 39,573 (1970).
- 112 L.MERTEN,Z.Naturforschg. 23a,1183 (1968).
- 113 L.MERTEN,Z.Naturforschg.24a,1878 (1969).
- 114 D.J.OLECHNA, wird veröffentlicht .
- 115 J.FRIES, R.CLAUS, J.Raman Spectr. 1 ,71 (1973).
- 116 B.D.SAKSENA, Proc.Ind.Acad.Sci.A12, 93 (1940).
- 117 J.BRANDMÜLLER,H.MOSER, Einführung in die Ramanspektros-
kopie,Steinkopff, Darmstadt 1962.
- 118 V.V.BRYKSIN, D.N.MIRLIN, I.I.RESHINA,Soviet Phys.
- J.exper.theor.Phys.Letters 16,445 (1972).
- 119 J.P.KAMINOW, W.D.JOHNSTON, Phys.Rev.160,519 (1967).
- 120 A.S.BARKER, R.LOUDON,Phys.Rev.158,433 (1967).
- 121 G.D.BOYD,W.L.BOND, H.L.CARTER,J.Appl.Phys.38,1941 (1967).

- 122 R.CLAUS, H.W.SCHRÖTTER, 2nd Int.Conf.Light Scattering in Solids, Flammarion, Paris 1971.
- 123 R.CLAUS, G.BORSTEL, E.WIESENDANGER, L.STEFFAN, Phys.Rev. B, 6, 4878 (1972).
- 124 F.X.WINTER, R.CLAUS, Opt.Communi.6, 22 (1972).
- 125 M.POSLEDOVICH, F.X.WINTER, G.BORSTEL, R.CLAUS, phys. stat.sol.(b) 55, 711 (1973).
- 126 R.F.SCHAUFEL, M.I.WEBER, Phys. Rev.152, 705 (1966).
- 127 E.STARITZKY, F.H.ELLINGER, Analyt.Chem.28, 422 (1956).
- 128 S.HAUSSUHL, Z.Kristallogr. 125, 1, (1967).
- 129 G.GIUSEPPETTI, C.TADINI, Periodio Mineral. 35, 431 (1966)
- 130 R.B.ROOF, A.C.LARSON, D.T.CROMER, Acta Cryst. B 24, 269 (1968).
- 131 H.POULET, J.P.MATHIEU, Spectrochim Acta 11, 932 (1959).
- 132 L.H.JONES, J.Chem.Phys.29, 463 (1958).
- 133 R.CLAUS, Phys.Lett. 31A, 299 (1970).
- 134 R.CLAUS, H.W.SCHRÖTTER, Opt.Communi. 2, 105 (1970).
- 135 W.NITSCH, Diplomarbeit, Universität München (1973).
- 136 W.NITSCH, H.J.FALGE, R.CLAUS wird in Z.Naturforschg. veröffentlicht.
- 137 E.SCHULLER, H.J.FALGE, J.BRANDMÜLLER wird veröffentlicht.

Herrn J.Brandmüller danke ich für die Betreuung und das Interesse an dieser Arbeit.

Zahlreiche Hinweise zur Theorie verdanke ich Herrn A.Otto. Den Herren W.Sohler, G.Borstel und F.X.Winter danke ich für die Zusammenarbeit.

Für Hinweise und Diskussionen gilt mein Dank den Herren H.W.Schrötter, L.Merten und R.Claus sowie allen Kollegen, besonders den Herren E.Schuller und W.Nitsch.

Bei Herrn W.Fellner bedanke ich mich für zeichnerische Ausführungen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise finanziert.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Bereitstellung der Rechenzeit im Leibniz-Rechenzentrum.

Lebenslauf

Am 25.5.1941 wurde ich, Hans, Joachim Falge, in Pelsdorf im Sudetenland als Sohn des kaufmännischen Angestellten Wilhelm Falge und seiner Ehefrau Maria, geb. Dressler, geboren. 1946 wurde Lappersdorf/Regensburg der Wohnsitz meiner Eltern. Dort besuchte ich von 1947 bis 1951 die Volksschule. Meine weitere Schulbildung erhielt ich von 1951 bis 1956 an der Goethe-Oberrealschule in Regensburg und von 1956 bis März 1960 am Lessing-Gymnasium in Düsseldorf.

Im Anschluß an die Reifeprüfung wurde ich bis April 1962 Soldat auf Zeit. Im Sommersemester 1962 immatrikulierte ich mich an der Universität Köln. Nach der Diplom-Vorprüfung in Physik - Wintersemester 1965/66 - wechselte ich an die Universität München, wo ich am 19.12.1969 die Diplom-Hauptprüfung in Physik ablegte. Meine Diplomarbeit in Experimentalphysik führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller durch. Sie setzte sich mit Zuordnungsfragen der Normalschwingungen von Molekülen in gasförmiger und flüssiger Phase auseinander. 1970 begann ich mit den Vorbereitungen für die vorliegende Dissertation. Die experimentellen Untersuchungen waren im Herbst 1973 abgeschlossen. Im Wintersemester 1973/74 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle der Sektion Physik, Lehrstuhl Prof. Dr. J. Brandmüller, beauftragt. Am 2.4.1971 heiratete ich Fräulein Barbara Maecker.

